



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO FINAL DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

**COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE FISIÓN EN EL
COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO: EL CASO DEL
MOLIBDENO**



Memoria y Anexos

Autor: Adriana Mateu Alcácer
Director: Francisco Javier Giménez
Co-Director: Joan De Pablo Ribas
Convocatoria: Junio 2020

Resum

El principal problema de l'energia nuclear està relacionat amb la gestió dels residus radioactius, en particular, del combustible nuclear gastat (CNG). Degut a l'augment en la producció a les centrals nuclears d'energia elèctrica, es genera una major quantitat de residus que cal guardar en algun lloc.

Per això mateix és necessari que el CNG s'emmagatzemi de manera segura; a Europa l'opció escollida és la construcció d'un magatzem geològic profund (AGP), en el qual s'aïllen i confinen els residus en formacions geològiques profundes basades en un sistema multibarrera que tenen com a objectiu assegurar que el temps de trànsit fins l'arribada a la biosfera de qualsevol radionúclid (RN) emmagatzemat que es pogués alliberar sigui suficientment llarg per evitar un gran impacte en l'ésser humà i el medi ambient (Astudillo Pastor & Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (España), 2001).

El problema que aquesta solució presenta es produeix en el cas de què la barrera falli i l'aigua subterrània arribi al CNG, provocant la seva dissolució i alhora l'alliberament dels radionúclids continguts en aquest. Per això es molt important conèixer quin és el comportament de cada RN present al CNG en el moment del seu alliberament.

Aquest treball es centra en l'estudi de la localització i el comportament dels productes de fissió (PF) que es troben al CNG una vegada irradiat al reactor. En concret, s'ha dut a terme l'estudi de l'alliberació de quatre RN (U, Cs, Mo i Pu) en diferents tipus de combustible i de mostres. Els valors experimentals utilitzats en aquest treball han estat obtinguts d'altres estudis anteriors i s'han utilitzat per realitzar l'ajust dels valors experimentals d'urani mitjançant un model matemàtic semi-empíric anomenat SERNIM i per obtenir els paràmetres del model i així poder predir l'alliberació del cesi, el molibdè i el plutoni.

S'han estudiat onze mostres amb diferents graus de cremat (Entre 42 MW·d/kgU i 60 MW·d/kgU), tipus de combustible (BWR i PWR), tipus de mostra (en pols de la part interna i externa del CNG o en pastilla) i diferents tipus de lixiviant (BIC i aigües de ciment).

Els resultats obtinguts pel cesi i el plutoni en mostres en pols s'adeqüen al que s'esperava, en canvi el molibdè presenta un comportament totalment diferent a l'esperat tot i que ja es tenia una idea de què això passaria i per això mateix es va triar aquest RN en concret, per comprovar-ho.

Respecte als resultats de les mostres de pastilles senceres de combustible, tant pel cesi com pel molibdè s'arriba a la conclusió de què tots dos s'alliberen independentment de la matriu del combustible i en cap cas es té en compte l'urani durant l'alliberació d'aquests. El plutoni mostra el

comportament que s'esperava excepte per les mostres HBU amb aigües de ciment com a lixiviant, en les quals és possible que es produeixi la precipitació de fases secundàries que no han sigut estudiades encara i que poden ser motiu de nous estudis degut a la importància d'aquest actínid al combustible.



Resumen

El principal problema de la energía nuclear está relacionado con la gestión de los residuos radiactivos, en particular, el combustible nuclear gastado (CNG). Debido al aumento de producción de energía eléctrica en las centrales nucleares hay una mayor cantidad de residuos radioactivos producidos que deben ser guardados en algún sitio.

Por eso es necesario que el CNG sea almacenado de forma segura; en Europa, la opción escogida para eso es la construcción de un almacenamiento geológico profundo (AGP), en el cual se aíslan y confinan los residuos en formaciones geológicas profundas basadas en un sistema multibarrera que tienen como objetivo asegurar que el tiempo de tránsito hasta la llegada a la biosfera de cualquier radionucleido almacenado que pudiese liberarse sea lo suficientemente largo para evitar un gran impacto en el hombre y el medio ambiente (Astudillo Pastor & Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (España), 2001).

El problema que presenta esta solución viene en el caso de que la barrera falle y el agua subterránea alcance el CNG, provocando su disolución y a la vez la liberación de los radionucleidos contenidos en este. Por esto, es muy importante conocer cuál es el comportamiento de cada RN presente en el CNG en el momento de su liberación.

Este trabajo se centra en el estudio de la localización y el comportamiento de los productos de fisión (PF) que se encuentran en el CNG una vez irradiado en el reactor. En concreto se ha llevado a cabo el estudio de la liberación de cuatro de estos (U, Cs, Mo y Pu) en diferentes tipos de combustible y diferentes tipos de muestras. Los valores experimentales utilizados en este trabajo han sido obtenidos de otros estudios anteriores y se han utilizado para realizar el ajuste de los valores experimentales de uranio mediante un modelo matemático semi-empírico llamado SERNIM y obtener los parámetros del modelo y así poder predecir la liberación del cesio, el molibdeno y el plutonio.

Se han estudiado once muestras con diferentes grados de quemado (entre 42 MW·d/kgU y 60 MW·d/kgU), tipos de combustible (BWR y PWR), tipos de muestra (en polvo de la parte interna y externa del CNG o en pastilla) y distintos tipos de lixiviante (BIC y aguas de cemento).

Los resultados obtenidos para cesio y plutonio en muestras en polvo se adecuan a lo que se esperaba, pero el molibdeno presenta un comportamiento totalmente diferente a lo esperado, aunque ya se tenía una idea de que ocurriría y por eso se escogió este radionucleido en concreto para comprobarlo.

Respecto a los resultados de las muestras de pastillas de combustible enteras, tanto para el cesio como para el molibdeno se llega a la conclusión de que ambos se liberan independientemente de la matriz del combustible en ningún caso se tiene en cuenta el uranio durante la liberación de estos. El plutonio

muestra el comportamiento esperado excepto para las muestras HBU en las cuales es posible que se den procesos de precipitación de fases secundarias que no han sido estudiados aún y que pueden ser objeto de nuevos estudios posteriores debido a la importancia de este actínido en el combustible.

Abstract

The main problem of the nuclear energy is the treatment of the radioactive waste, the so-called Spent Nuclear Fuel (SNF). Due to the increase use of nuclear power plants to provide energy, more radioactive waste is produced that must be stored somewhere.

Therefore, it is necessary that the SNF be safely stored: the solution adopted in Europe to solve this problem is build up a deep geological repository (DGR), which aims to safely store and isolate the nuclear waste at a permanent geological disposal by using a multi barrier system to ensure that the transit time until any radionuclides (RN) arrives to the biosphere is long enough to avoid a major impact on man and the environment (Astudillo Pastor & Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (España), 2001).

The main problem is that if the barrier fails and the groundwater reaches SNF. It will be dissolved producing the release of the RN in it. This is why it is really important to understand the behavior of every RN contained in SNF at the time of their release.

This work focuses on the study of the location and behavior of the fission products (FP) contained in SNF once irradiated in a reactor. The study of the release of four RN has been carried out (U, Cs, Mo and Pu) in different types of fuel and samples. The experimental values used in this work have been obtained from previous studies and have been used to: fit the uranium experimental leaching data to a model named SERNIM in order to determine the main parameters of the model. These parameters will allow to predict the release of cesium, molybdenum and plutonium.

Eleven samples have been studied with different burn-up (BU) (between 42 MW·d/kgU and 60 MW·d/kgU), fuel (BWR and PWR), sample (powder from the core and the out of the SNF or pellet) and different type of leaching solution (BIC and Young Cement Water).

For powder samples, cesium and plutonium showed the expected results but molybdenum showed a different behavior than expected.

For pellet samples, cesium and molybdenum dissolves independently from the fuel matrix and uranium is not taken into account during their release. Plutonium showed the expected behavior except for HBU Young Cement Water samples where it is possible that secondary phases process occur that have not been studied yet and may be the subject of new subsequent studies due the importance of this actinide in the fuel.

Agradecimientos

Este estudio forma parte del proyecto The European Union's European Atomic Energy Community's (Euratom) Seventh Framework Programme FP7/2007-2011, nº 295722 (FIRST-Nuclides project), del Ministerio de Economía y Competitividad, proyecto ENE2017-83048-R" y del Proyecto ENRESA/ITU/CTM 31698 Agreement.

Me gustaría agradecer a los directores de este trabajo, Francisco Javier Giménez y Joan de Pablo, la oportunidad de realizar este proyecto. Gracias por el seguimiento, la dedicación y la ayuda durante estos meses.

Y agradecer a mis compañeros, amigos y a mi familia todo el apoyo que me han dado.

Glosario

AC	Aguas de cemento
AGP	Almacenamiento geológico profundo
BET	Método Brunauer, Elmett y Teller
BIC	Agua bicarbonatada
BWR	Reactor de agua en ebullición
CNG	Combustible nuclear gastado
GF	Gases de fisión
GQ	Grado de quemado
ICP-MS	Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente
IRF	Fracción de liberación instantánea
PF	Producto de fisión
PWR	Reactor de agua a presión



Índice

RESUM	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
AGRADECIMIENTOS	VI
GLOSARIO	VII
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Objetivos del trabajo.....	3
1.2. Alcance del trabajo	3
2. EL COMBUSTIBLE NUCLEAR	4
2.1. Ciclo del combustible	5
2.2. Almacenamiento Geológico Profundo (AGP).....	9
2.3. Combustible nuclear gastado (CNG)	10
2.3.1. Productos de Fisión	11
2.3.2. Distribución de radionucleidos.....	11
3. PROCESOS DE DISOLUCIÓN Y MODELIZACIÓN MATEMÁTICA	13
3.1. Fracción de liberación instantánea (IRF)	14
3.2. Valores experimentales	14
3.3. Inventario	17
3.4. Algoritmo.....	18
3.5. Ajuste de datos experimentales	20
3.5.1. Muestra en polvo ('Powder')	22
3.5.2. Muestra de pastilla entera ('Pellet').....	33
3.6. Resultados y discusión	48
4. MOLIBDENO EN EL COMBUSTIBLE	49
5. ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	51
CONCLUSIONES	52
ANÁLISIS ECONÓMICO	55
BIBLIOGRAFIA	57

ANEXO A	59
A1. Fotografías SEM.....	59
A2. Fotografías muestras Pellet	60
ANEXO B	61
B1. Valores experimentales 42BWR.....	61
B2. Valores experimentales HBU	62
B3. Valores experimentales 52PWR.....	64
B4. Valores experimentales 53BWR.....	65
B4. Valores experimentales 54BWR.....	65

1. Introducción

1.1. Objetivos del trabajo

- Revisión de la bibliografía dedicada al estudio de la forma química y la localización de los PF en el combustible nuclear gastado.
- Aplicación de un modelo matemático semi-empírico para conocer el comportamiento y el mecanismo de liberación de diferentes compuestos en el combustible, distintos grados de quemado y distintas condiciones de lixiviación.
- Cálculo de las velocidades de disolución para cada muestra estudiada.

1.2. Alcance del trabajo

El trabajo recoge la modelización de la liberación de ciertos radionúclidos seleccionados entre todos los que forman el combustible nuclear gastado mediante el uso de unos valores experimentales de moles acumulados respecto al tiempo de lixiviación. No se incluye la obtención de ningún valor experimental, sino que todos son obtenidos de trabajos previos, aunque sí que se detalla el método para su obtención. La modelización permite conocer el mecanismo de disolución de cada uno de los radionúclidos estudiados y el cálculo de las velocidades de disolución.

Además, se hace un estudio bibliográfico sobre el comportamiento del molibdeno en el combustible necesario para tratar de explicar el comportamiento de este radionucleido.

2. El combustible nuclear

Actualmente hay 442 reactores nucleares en funcionamiento en todo el mundo, con una capacidad total de 390546 MWe a 31 de marzo de 2020 (IAEA, 2020). En Europa, la energía nuclear representa cerca del 26% de la electricidad generada. El parque nuclear español está formado por 7 reactores con una capacidad de 7121 MWe. La energía eléctrica neta producida en 2019 fue de 55824 GW·h (un 4.8% más que el año anterior), lo que supone un 21.41% de la producción neta total del país (260713 GW·h), siendo la fuente de generación con mayor aportación al sistema eléctrico español. Las centrales nucleares españolas generaron 1/5 parte de la electricidad consumida en el país y supuso un 36.15% de la electricidad limpia del país (Foro Nuclear, 2019). De los 7 reactores operativos (todos de agua ligera y utilizando como combustible UO_2), 6 de ellos son reactores de agua a presión (PWR): Almaraz I y II, Ascó I y II, Trilló y Vandellós II; y el reactor de Cofrentes es el único que queda de agua en ebullición (BWR) actualmente. El principal problema con este tipo de energía es la adecuada gestión de los residuos radioactivos, que deben ser almacenados de forma segura.

En las centrales nucleares, mediante las reacciones de fisión que se producen en el combustible nuclear, se produce una gran cantidad de energía que se transforma en energía eléctrica para su posterior utilización. La fuente de energía más utilizada para reacciones nucleares de fisión es el dióxido de uranio (UO_2) debido a su estabilidad química, estabilidad dimensional bajo irradiación, elevado punto de fisión y bajo coste, entre otras. Este no se encuentra en la naturaleza, por lo que hay que llevar a cabo una serie de tratamientos para obtenerlo.

Según el reactor que se utiliza, existen diferentes tipos de combustible nuclear (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Tipos de combustible según reactor

COMBUSTIBLE	REACTOR	SIGLAS
Uranio metálico	MAGNOX	MAGNOX
UO_2 natural	Avanzados de refrigeración por gas	AGR
UO_2 enriquecido	Agua a presión	PWR
UO_2 enriquecido	Agua en ebullición	BWR
UO_2 natural	Agua pesada	SGHWR CANDU
UO_2 enriquecido	Refrigerados por gas a alta temperatura	HTR

^{235}U ^{239}Pu	Rápidos	FBR
---------------------------------------	---------	-----

2.1. Ciclo del combustible

El combustible nuclear pasa por una serie de fases durante toda su vida útil llamado ciclo del combustible. Este ciclo empieza con la extracción del mineral de uranio y finaliza con la gestión de los residuos producidos en el reactor. Consta de tres etapas:

1. Fase pre-reactor:

Para la obtención del combustible, el primer paso es la extracción del uranio de las minas. El uranio tiene un contenido isotópico en su estado natural de 0.71% de átomos de ^{235}U . Existen diversos métodos de extracción, dependiendo del tipo de yacimiento (minería de cielo abierto, minería subterránea o In-Situ-Leaching).

El uranio debe ser procesado para retirar impurezas y lograr un tamaño de partículas adecuado para el combustible. En este proceso se obtiene el llamado "Yellow Cake" (U_3O_8). Este se convierte a UF_6 que se enriquece con el isótopo fisionable (^{235}U) hasta conseguir UO_2 en polvo (el enriquecimiento varía entre 0.7-3.5%). Posteriormente se compacta en pastillas cilíndricas de 1cm de diámetro y 1cm de altura aproximadamente.

Las pastillas de UO_2 se apilan dentro de vainas de Zircaloy (aleación de circonio con trazas de estaño, hierro, cromo y níquel, con buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y baja sección eficaz de absorción de neutrones) cerradas herméticamente y presurizadas con He. Dentro de estas barras, a parte de las pastillas de UO_2 , se dispone de un hueco en la parte superior (plenum), que sirve para el almacenamiento de los productos de fisión gaseosos que se producen durante la operación del combustible en el reactor, y donde hay un muelle que comprime el combustible.

Por el reactor circula verticalmente el refrigerante, que se encarga de extraer el calor que se genera a través de la superficie de las barras.

Las vainas se agrupan homogéneamente en matrices cuadradas o hexagonales para formar un elemento combustible.

Cada elemento combustible dispone de dos cabezales que mantienen los elementos colocados correctamente dentro del núcleo del reactor: El cabezal superior, dónde van alojadas las vainas y el cabezal inferior, el cual distribuye el caudal del refrigerante.

Cabe destacar que, cada tipo de reactor tiene sus particularidades:

- En los PWR se sitúan tubos guía entre las vainas en los cuales se insertan las barras de control que unen a los cabezales y a las rejillas fijando su posición, y en el centro del elemento de combustible se añade la instrumentación intranuclear, que mide la temperatura del refrigerante, la presión térmica y la población neutrónica.
- En los BWR se insertan dos barras de agua que favorecen el paso de agua a través de ellos y fomentan la refrigeración de las barras de combustible.

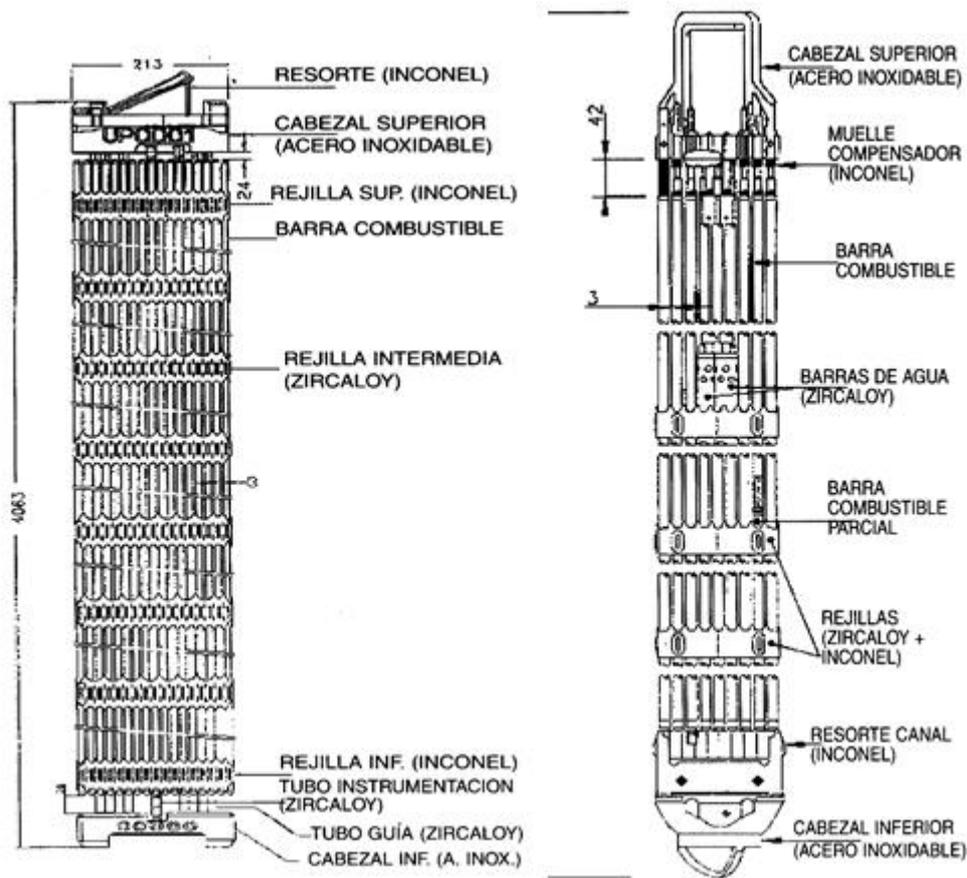


Ilustración 2.1. Esquemas de un elemento combustible para un reactor de agua a presión (derecha) y otro para un reactor de agua en ebullición (izquierda) (Fotos cedidas por JRC)

2. Fase Reactor

El elemento combustible se envía a las centrales nucleares dónde se inserta en el núcleo del reactor, el cual está formado por la agrupación de entre 100 y 900 elementos combustibles dispuestos en una malla rectangular con forma circular.

El reactor funciona ininterrumpidamente generando reacciones de fisión que consumen el uranio 235 durante unos ciclos de residencia de entre 12 y 24 meses, pudiendo durar el proceso de quemado de 3 a 5 ciclos.

Durante esta fase, debido a la irradiación, se produce un cambio en la composición isotópica del combustible: disminuye el uranio 235 y se generan los productos de fisión (PF).

3. Fase Post-Reactor

El ciclo del combustible nuclear finaliza con la gestión tecnológica y físicamente segura y sostenible de los residuos. El CNG puede presentar baja, media o alta actividad, y está formado por una mezcla de isótopos estables y radioactivos, aunque sigue formado en mayor parte por UO_2 .

Existen dos opciones básicas para la gestión del CNG actualmente:

- El ciclo cerrado, el cual se basa en reprocesar el CNG para recuperar y reciclar el Pu y U que aún pueden ser útiles en forma de nuevos elementos combustibles.
- El ciclo abierto, en el que el CNG se acondiciona para su almacenamiento geológico profundo. Esta es la opción que se utiliza en España.

Una vez retirado del reactor, se almacena en unas piscinas dentro de la misma central nuclear. Es un almacenaje inmediato que permite el enfriamiento del CNG gracias al agua, que además permite un buen blindaje y buena manejabilidad. Aquí pasa unos años hasta que la temperatura y la actividad radiactiva han disminuido lo suficiente como para poder trasladarse a los Almacenes Temporales Individualizados (ATI) fuera del reactor. Es un almacenaje en seco que se utiliza hasta la posible utilización del ATC. El Almacén Temporal Centralizado (ATC) en superficie que sirve para almacenar residuos radiactivos de alta actividad y combustible irradiado. Ese es un punto intermedio hasta que el Almacén Geológico Profundo (AGP) esté operativo en España.

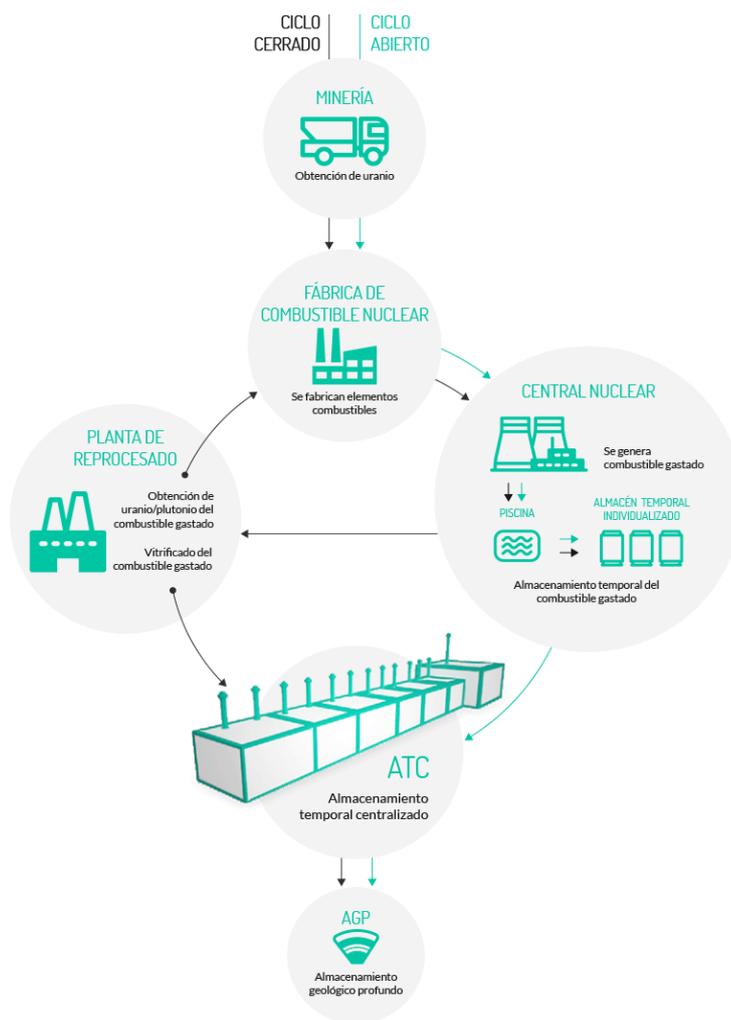


Ilustración 2.2 Ciclo del combustible (ENRESA, n.d.)

Actualmente España cuenta con suficientes instalaciones para cubrir el ciclo de combustible completo:

- 1 fábrica de combustible nuclear en Juzbado (Salamanca).
- 7 reactores en funcionamiento con una capacidad de 7121 MW(e), que a 31 de diciembre de 2018 han suministrado 53.4 TW·h (un 20.4% del total).
- 1 centro de almacenamiento de residuos radiactivos de muy baja, baja y media actividad en El Cabril (Córdoba).

2.2. Almacenamiento Geológico Profundo (AGP)

El principal problema que suponen los residuos nucleares es que las radiaciones lleguen a las personas y al medio ambiente.

Para evitarlo, el AGP consiste en el almacenaje de los residuos de alta actividad (RAA) en formaciones geológicas profundas estables.

Este modelo se basa en un almacén subterráneo con un sistema de barreras múltiples, que consiste en colocar varias barreras de aislamiento (naturales y artificiales) entre el residuo y la biosfera para evitar que, en caso de que el agua de la lluvia o agua subterránea entren en contacto con los residuos y se disolviera el combustible liberando radionúclidos, estos se transportasen hasta llegar al entorno humano.

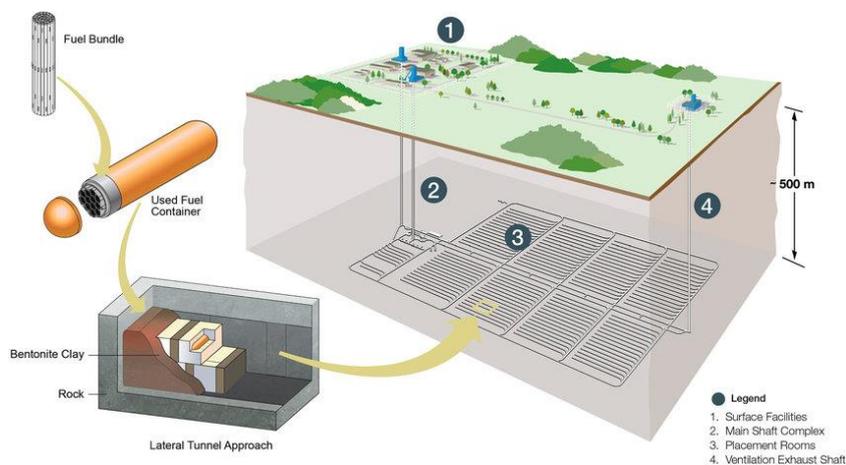


Ilustración 2.3 Ejemplo de AGP (Hall & Keech, 2017)

La primera barrera química está formada por la propia matriz de combustible (UO_2), que contiene la mayor parte del inventario de actínidos y PF.

Este residuo se protege con unas cápsulas metálicas de acero al carbono que son resistentes a la corrosión y permiten la operación del repositorio.

Seguidamente se coloca una capa de arcilla compactada (bentonita), que rodea la cápsula con el combustible, y permite la retención de radionucleidos.

Por último, la ubicación y los minerales que forman la ubicación geológica formaran la última barrera. Esta modificará la composición del agua subterránea que la atraviese. Es por ello que la ubicación geológica debe tener unas características muy específicas respecto a la conductividad térmica,

permeabilidad, homogeneidad, estabilidad mecánica y grosor. Los terrenos que ofrecen mejores condiciones son los de granito, arcillas y entornos salinos.

2.3. Combustible nuclear gastado (CNG)

El combustible gastado es aquel que se extrae del reactor una vez ha sido sometido al proceso de irradiación y ya no puede soportar la fisión debido a la formación de productos secundarios que dificultan la reacción en cadena. El CNG está formado por una mezcla compleja de isótopos estables y radiactivos.

En términos generales, una tonelada de uranio inicial (enriquecido al 3,5% en U) y con un grado de quemado (GQ)¹ de 33000 MWD/tU, irradiado en un reactor de agua a presión, presentaría aproximadamente la siguiente composición a los tres años de su descarga del reactor: 956 kg de uranio, 9,7 kg de plutonio, 0,78 kg de actínidos minoritarios (neptunio, americio y curio), 34,3 kg de productos de fisión y 0,180 g de productos de activación (De Pahissa & CNEA, n.d.).

El proceso de fisión produce cambios en el estado físico del combustible (formación de fracturas en la superficie como consecuencia del gradiente de temperatura y un aumento de la porosidad) y en el estado químico. Aunque estos cambios químicos no solo se deben a los procesos de fisión, existen procesos de captura neutrónica que provocan una disminución del contenido de uranio y la aparición de diferentes isótopos de uranio y plutonio, así como actínidos menores (neptunio, americio y curio). A continuación, se puede ver la clasificación de los nuevos productos en el CNG:

- Productos de fisión: Se forman durante el proceso de fisión de elementos pesados (²³⁵U) o por desintegración radiactiva de otros RN que se han producido durante la fisión.
- Productos de activación: Se obtienen de la activación neutrónica de los átomos metálicos del revestimiento y otros materiales estructurales.
- Actínidos: Se producen por captura neutrónica del ²³⁸U presente en el combustible. Estos elementos tienen número atómico ≥ 90 y son los que representan mayor riesgo desde un punto de vista biológico.

¹ GQ: Relación entre la energía obtenida de una carga de combustible al finalizar su vida útil y la masa inicial de dicha carga (*Glosario energía nuclear - Quemado, grado de*, n.d.).

2.3.1. Productos de Fisión

Kleykamp (1985) clasificó estos PF y los dividió en cuatro grupos según su forma química:

1. Gases de fisión (GF) y otros PF volátiles: Br, Kr, Rb, I, Xe, Cs, Te
2. Productos de fisión que forman precipitados metálicos: Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Se, Te
3. Productos de fisión que forman fases oxidadas precipitadas: Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Se, Te, Cs, Ba
4. Productos de fisión disueltos como óxidos en la matriz del combustible: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu

Según Kleykamp, entre los grupos 2 y 3 se producen continuas transiciones debido a la similitud entre los potenciales de algunos de los óxidos y el combustible. También se producen transiciones entre los grupos 3 y 4 a causa de los coeficientes de distribución dependientes del grado de quemado de los cationes respectivos en los óxidos.

2.3.2. Distribución de radionucleidos

Durante la irradiación las barras de combustible sufren diversas transformaciones fisicoquímicas debido a las extremas condiciones a las que el combustible es expuesto. En la superficie de la pastilla de combustible se forman fracturas radiales debido al gradiente de temperatura y un aumento de la porosidad.

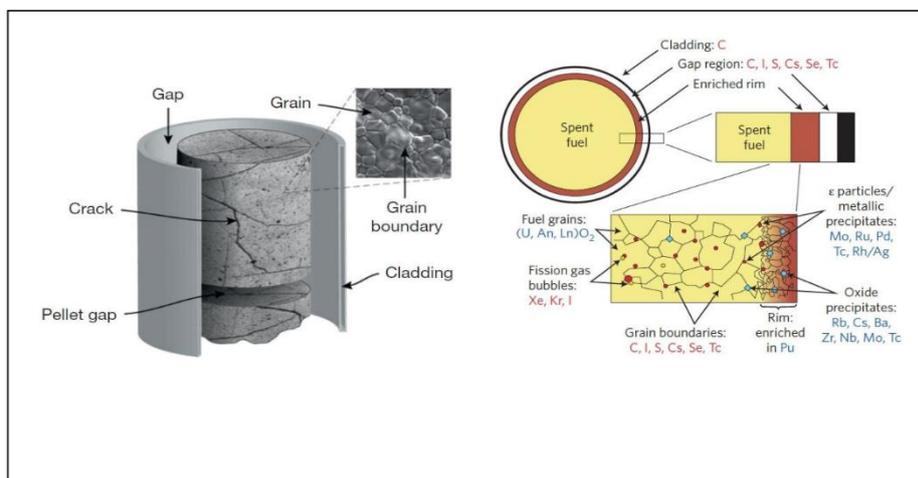


Ilustración 2.4. Esquema de la localización de los PF en las diferentes partes del CNG (Casas & de Pablo, 2013)

Debido a los cambios que provoca la irradiación, los PF se distribuyen mediante difusión a las diferentes partes del combustible. A continuación se pueden ver las diferentes partes y la distribución de los radionúclidos en estas (Casas & de Pablo, 2013):

- “Gap”: Es el huelgo entre la vaina y las pastillas de combustible. Esta es una zona rica en gases de fisión (GF) y otros elementos volátiles (^{129}I , ^{137}Cs , ^{135}Cs , ^{79}Se , ^{79}Sn) (Kleykamp, 1985).
- “Rim”: Capa que se genera en la parte externa de las pastillas de combustible, muy cerca del huelgo, debido al aumento del grado de combustión que se produce con la captura neutrónica de ^{238}U para producir ^{239}Pu . Esta capa contiene mayores concentraciones de Pu que la propia matriz y un GQ más alto, aumentando la porosidad y la subdivisión de grano. El Pu contenido en esta región produce un aumento en el grado de combustión de ésta (Matzke et al., 1989).
- Grano: En el centro de la pastilla, la llamada matriz del combustible, se forman unos granos en los que se encuentran sobre todo los actínidos, productos de activación y los PF restantes. A parte, se puede diferenciar los límites de grano, en los cuales se pueden encontrar GF, elementos volátiles (^{129}I , ^{137}Cs , ^{135}Cs , ^{79}Se , ^{126}Sn) y metales segregados (^{99}Tc , ^{107}Pd).

La distribución de los PF en el CNG, junto con la forma química que presentan y su capacidad de movilidad son los factores que condicionan la liberación de estos radionucleidos (Sureda Pastor, 2012).

3. Procesos de disolución y modelización matemática

Cuando el CNG contenido en el AGP entra en contacto con agua subterránea, este se corroe y se disuelve, provocando la liberación de los radionucleidos contenidos en el mismo. El contacto con el agua subterránea provoca la oxidación de la superficie de contacto del uranio, dando lugar a óxidos de uranio con estados de oxidación superiores. Estos óxidos de uranio tienen una velocidad de disolución más rápida, por lo que se disuelven primero junto con los RNs contenidos en esta capa. El resto de la matriz se disuelve después más lentamente junto con los RNs que se encuentran en ella.

En resumen, la liberación está constituida por dos procesos:

1. Liberación a corto plazo, la cual se considera instantánea (durante las primeras semanas) y en la que se liberan aquellos radionúclidos contenidos en el hueco. También se incluye la liberación de aquellos RNs que se encuentran en los límites de grano, aunque estos se liberen más lentamente (durante los primeros meses). Este tipo de proceso se denomina Fracción de Liberación Instantánea (IRF, según sus siglas en inglés)
2. Liberación a largo plazo, la cual está dominada por la disolución de los granos y se describe como contribución de la matriz del combustible, que como se ha comentado está básicamente compuesta por UO_2 .

Comparando la liberación de los PF y la disolución del uranio, es posible clasificar los PF en tres grupos:

1. RNs que están disueltos completamente en la matriz. Por esto, su liberación viene controlada por la disolución de la matriz. La velocidad de liberación de estos RNs será similar a la velocidad de liberación del uranio. Generalmente se dice que estos elementos se liberan “congruentemente” con la matriz del combustible.
2. RNs que están formando fases solidas insolubles. Su velocidad de liberación será menor que la del uranio.
3. RNs que no forman parte de la matriz y que muestran una liberación más rápida que la del uranio.

Para conocer cuál es el comportamiento de cada radionúclido en el CNG se puede utilizar un modelo matemático semi-empírico basado en la cinética de disolución llamado SERNIM (*Segregated Radionuclide Identification and Quantification Model*). Se supone que la liberación sigue una cinética de primer orden (como puede verse en la (Ec. 3.1)).

$$m_{RN}(t) = \sum_{c=1}^N m(c)_{RN,t=\infty} \cdot (1 - e^{-k_c t}) \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Siendo:

1. $m_{RN}(t)$ → Cantidad de RN medida en la solución en función del tiempo (mol)
2. $m(c)_{RN,t=\infty}$ → Cantidad total de RN liberada de la contribución 'c' (mol)
3. c → Fuente del RN lixiviado.
4. N → Contribuciones totales consideradas
5. k_c → Constante cinética de disolución de la contribución 'c' (d^{-1})

3.1. Fracción de liberación instantánea (IRF)

Fracción de radionucleidos que se liberan a una velocidad de disolución más rápida que la matriz. Su valor y composición dependen de la posición de los RNs en el combustible antes de la irradiación y de la evolución del CNG antes de ponerse en contacto con el agua subterránea (Johnson et al., 2005). Se pueden distinguir dos tipos de IRF:

- Fracción de liberación rápida (RRF) se refiere a la liberación de los RNs contenidos en el hueco entre el combustible y la vaina, lo que se conoce como gap.
- Liberación de los RNs contenidos en los límites de grano. Esta liberación forma parte de la IRF pero es más lenta que la RRF.

El grado de segregación de los RNs depende de los parámetros operativos del combustible utilizado en el reactor (potencia nominal y GQ).

Está considerada una de las principales fuentes de riesgo radiológico en los almacenes geológicos (Serrano-Purroy et al., 2012).

3.2. Valores experimentales

Los valores experimentales han sido obtenidos en estudios previos de experimentos de lixiviación de CNG en régimen estático en celdas calientes.

De los distintos elementos que componen el CNG, este trabajo se ha centrado en el comportamiento frente a la disolución de los siguientes elementos: Uranio, Cesio, Molibdeno y Plutonio. El Uranio ya que forma parte de la matriz del combustible, el Cesio debido a que difunde fácilmente en las condiciones de temperatura que alcanza el CNG, el Molibdeno porque, según parece, controla el potencial de oxígeno del CNG y además existe controversia para saber en qué fase se encuentra y, por último, el Plutonio que como se ha dicho, se forma por captura neutrónica y puede llegar al 2% en el CNG.

En total se han estudiado cinco CNG comerciales del tipo UO_2 : 3 tipo BWR con GQ de 42, 53 y 54 $MW\cdot d/kgU$ y 2 tipo PWR con un GQ de 52 y 60 $MW\cdot d/kgU$ todos con agua bicarbonatada (BIC) como lixiviante. Además, se ha utilizado una muestra tipo PWR con GQ de 60 $MW\cdot d/kgU$ con agua de cemento como lixiviante. Puede verse más esquematizado en la Tabla 3.1.

Se han estudiado tres tipos diferentes de muestras: dos muestras en polvo, una proveniente de la parte central de la pastilla de CNG, a la que llamaremos CORE (véase Ilustración 3.2 izquierda, arriba), y otra proveniente de la parte externa del CNG o periferia, que llamaremos OUT (véase Ilustración 3.2 izquierda, abajo); la tercera es la pastilla de CNG, para identificarla utilizaremos su nombre en inglés PELLET (véase Ilustración 3.2 derecha).

La parte central de la pastilla se perfora con una broca para la obtención de las muestras en polvo de esta zona y las muestras de las zonas externas se obtienen del combustible que se queda enganchado a las paredes de la vaina. Es importante tamizar las muestras en polvo para conseguir la separación por tamaño de partícula ya que es un factor importante para poder conocer la superficie específica de la muestra.

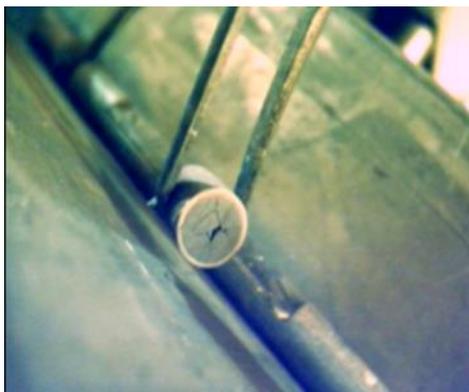


Ilustración 3.1. Preparación muestra en polvo (Gonzalez-Robles, 2011)

Gracias a estas muestras en polvo, los granos que se encuentran en la parte interna de las pastillas llegan a tener contacto con las disoluciones lixiviantes con lo que aumenta la liberación de los RN que provienen de esa zona.

Se espera que las muestras de la parte central del combustible muestren la contribución de los límites de grano al IRF. En cambio, los experimentos con muestras de la zona 'rim' del combustible permiten ver la contribución de los gránulos externos.

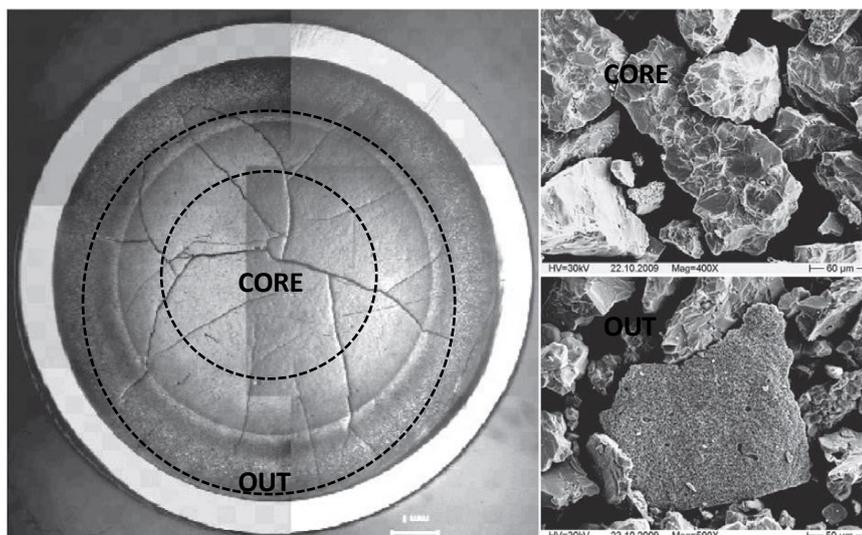


Ilustración 3.2. Muestras de CNG (Fuente: (Serrano-Purroy et al., 2012)).

En el caso de la muestra en pastilla, esta puede ser una pastilla entera o una parte de esta.

El método experimental que se sigue para la obtención de los valores utilizados para la modelización es el siguiente dependiendo del tipo de muestra:

La disolución lixivante se equilibra con aire y se lleva a una temperatura normal de celdas calientes (25 ± 5) °C.

Las pastillas se suspenden mediante un hilo de platino en un recipiente de plástico el cual se coloca sobre un agitador, asegurando el contacto entre la muestra y la disolución lixivante y su continua homogeneización.

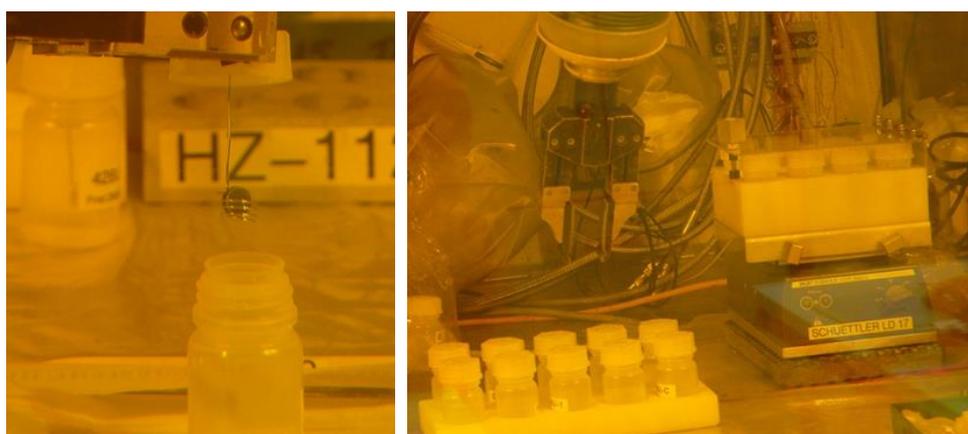


Ilustración 3.3. Método experimental (Imágenes cedidas por JRC)

Para las muestras en polvo se añade una cantidad conocida de muestra en un tubo de cristal, 50 ml de disolución lixivante y se colocan en un agitador.

Una vez pasado el tiempo de contacto establecido de la muestra y la disolución, se toman alícuotas de la solución obtenida y se diluyen y acidifican con HNO₃ 1M para analizarlas mediante ICP-MS.

3.3. Inventario

El inventario es la cantidad de RN contenido en el combustible una vez irradiado. Este se expresa en $g \text{ RN} / g \text{ muestra}$.

Los valores de inventario se pueden obtener de manera teórica, mediante el uso del código ORIGEN, o experimentalmente.

La determinación teórica del inventario permite obtener el inventario total de CNG. Para conocer el inventario en las diferentes partes del combustible para las muestras en polvo es necesario llevar a cabo una determinación experimental.

El método experimental que se utiliza es la disolución del CNG en polvo en una mezcla de HF-HNO₃ para su completa disolución y en una mezcla HNO₃-HCl para la precipitación de fluoruro de lantano, en un envase de teflón a 210°C. Una vez que no se observan residuos sólidos ni en el fondo del recipiente ni en suspensión, la solución obtenida se analiza mediante ICP-MS y espectroscopia gamma (γ -spectrometry).

Para la realización de este trabajo los valores de inventario utilizado han sido obtenidos experimentalmente por estudios previos para cada muestra y este depende de la composición del combustible, de los materiales estructurales y del grado de quemado.

La determinación del inventario de los PF proporciona los datos necesarios para la caracterización de los residuos de CNG, pues, para poder comparar las velocidades de disolución de un RN y el uranio es necesario conocer la cantidad relativa de dicho radionucleido y del uranio en el combustible.

A continuación se encuentra la Ilustración 3.4 (Gonzalez-Robles, 2011) en la cual podemos ver un ejemplo entre los valores de inventario obtenidos teóricamente y los determinados de manera experimental para dos tipos diferentes de combustible pero con grado de quemado muy parecido. Como puede verse, la diferencia de concentraciones para cada elemento es realmente baja

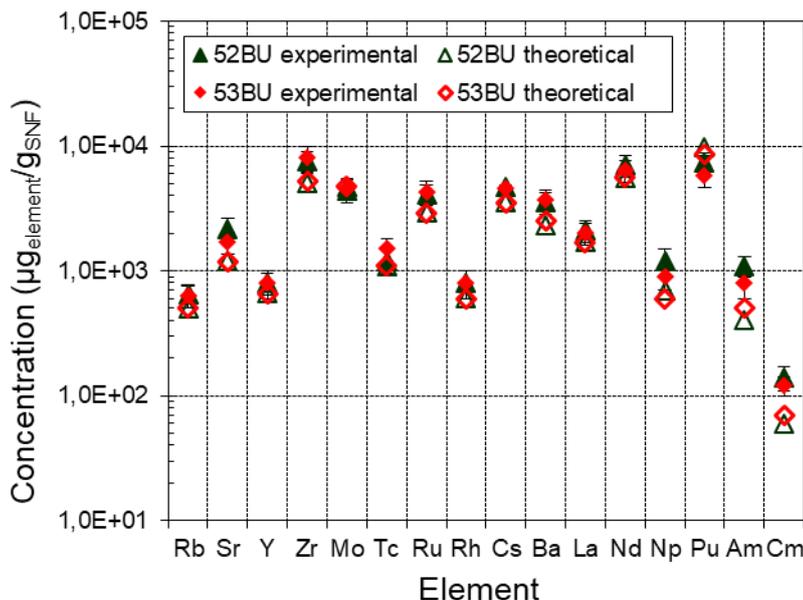


Ilustración 3.4. Comparación cálculo teórico y determinación experimental para dos tipos de combustible (Gonzalez-Robles, 2011).

3.4. Algoritmo

Es necesario determinar, para cada radionucleido, los diferentes parámetros del SERNIM. Esto es posible siguiendo el siguiente algoritmo (Espriu-Gascon, 2017):

1. Ajuste del uranio

Primero de todo, se debe ajustar el modelo con los datos experimentales del uranio mediante el uso del programa Matlab®. Para este caso, se considera que se libera uranio de dos contribuciones: la más rápida que corresponde a las fases oxidadas de uranio (contribución “ox”) y la que tiene una velocidad de disolución más lenta que corresponde a la disolución de la matriz del CNG (contribución “ma”).

$$m_U(t) = m(ox)_{U,\infty} \cdot (1 - e^{-k_{ox} \cdot t}) + m(ma)_{U,\infty} \cdot (1 - e^{-k_{ma} \cdot t}) \tag{Ec. 3.2}$$

Los moles totales de uranio serán iguales a la suma de los moles de uranio de ambas contribuciones por lo que puede llevarse a cabo el balance de masa siguiente:

$$m(ma)_{U,\infty} = m_{U,Total} - m(ox)_{U,\infty} = \frac{M_{muestra} \cdot H_U}{MW} - m(ox)_{U,\infty} \tag{Ec. 3.3}$$

Siendo ‘M_{muestra}’ la masa de la muestra, ‘H_U’ el inventario de uranio en $\frac{\text{gramos de uranio}}{\text{gramos de muestra}}$ y ‘MW’ la masa atómica.

De esta manera, se puede simplificar la (Ec. 3.2 mediante el uso de la (Ec. 3.3 y por lo tanto, el SERNIM tiene solo tres parámetros que ajustar: ' $m(ox)_{U,\infty}$ ', ' k_{ox} ' y ' k_{ma} '.

2. Modelización de la liberación de los radionucleidos

Una vez encontrados los valores anteriores, se calcula el porcentaje molar de las dos contribuciones: ' $m(gap)_{U,\infty}(\%)$ ' y ' $m(ma)_{U,\infty}(\%)$ '.

El siguiente paso es el de predecir la liberación de los otros RN que se encuentran en el CNG como si fuesen liberados congruentemente con la matriz. Para esto, se utilizan los parámetros obtenidos para el uranio:

- Los valores de las constantes de disolución (' k_{ox} ', ' k_{ma} ') se mantendrán para cualquier radionucleido.
- Los moles de radionucleido en las contribuciones "ox" y "ma" se deben adaptar mediante el uso del inventario y el porcentaje molar, como se puede ver en las (Ec. 3.4 y (Ec. 3.5.

$$m(ox, U)_{c,\infty} = m_{c,Total} \cdot \frac{m(ox)_{U,\infty}(\%)}{100} = \frac{M_{muestra} \cdot H_c}{MW} \cdot \frac{m(ox)_{U,\infty}(\%)}{100} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$m(ma, U)_{c,\infty} = m_{c,Total} \cdot \frac{m(ma)_{U,\infty}(\%)}{100} = \frac{M_{muestra} \cdot H_c}{MW} \cdot \frac{m(ma)_{U,\infty}(\%)}{100} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Con los nuevos parámetros y usando la (Ec. 3.2 se pueden calcular los moles liberados del radionucleido en función del tiempo y compararse con los experimentales. Puesto que los valores del modelo se obtienen asumiendo que hay disolución congruente, en este momento pueden pasar dos cosas:

- Si el RN se disuelve congruentemente con la matriz, el modelo se ajustará a los valores experimentales por lo que el radionucleido no estará segregado en el combustible y, entonces, no contribuye al IRF.
- Si el RN no se disuelve congruentemente con la matriz el modelo dará resultados diferentes a los experimentales, que pueden ser mayores o menores:
 - Si los valores del modelo son mayores que los experimentales, la liberación del radionucleido se produce más lentamente que la de la matriz. Esto se espera de RN que se segregan de la matriz formando fases sólidas más insolubles que la propia

matriz, como por ejemplo partículas metálicas, que se conocen con el nombre de partículas ϵ . Como su disolución será más lenta, no se considera que contribuyan al IRF.

- Si los valores del modelo son inferiores que los experimentales, se asume que el RN se segrega de la matriz del combustible, dando lugar a una liberación más rápida, por lo que el radionucleido sí que contribuirá al IRF. En este caso, el mecanismo real de liberación que sigue ese RN tiene una componente más que debe ser introducida en el modelo en forma de nueva contribución (contribución “seg”), añadiendo dos nuevos parámetros a la ecuación: $m(seg)_{c,\infty}$ y k_{seg} .

$$m_c(t) = m(seg)_{c,\infty} \cdot (1 - e^{-k_{seg} \cdot t}) + m(ox)_{c,\infty} \cdot (1 - e^{-k_{ox} \cdot t}) + m(ma)_{c,\infty} \cdot (1 - e^{-k_{ma} \cdot t}) \quad (Ec. 3.6)$$

En este caso es posible hacer el balance de masa de nuevo, teniendo en cuenta ahora que la cantidad total de radionucleido será igual a la suma de radionucleido en las tres contribuciones, llegando a obtener la ecuación que permite el ajuste:

$$m_c(t) = m(seg)_{c,\infty} \cdot (1 - e^{-k_{seg} \cdot t}) + m(ox)_{c,\infty} \cdot (1 - e^{-k_{ox} \cdot t}) + \left(\frac{M_{muestra} \cdot H_c}{MW} - m(seg)_{c,\infty} - m(ox)_{c,\infty} \right) \cdot (1 - e^{-k_{ma} \cdot t}) \quad (Ec. 3.7)$$

3.5. Ajuste de datos experimentales

El ajuste se ha llevado a cabo para los siguientes casos:

Tabla 3.1. Resumen de casos modelizados.

42BWR	- POWDER CORE - PELLET
HBU-BIC (Agua con bicarbonato)	- POWDER CORE - POWDER OUT - PELLET
HBU-AC (Aguas de cemento)	- PELLET

52PWR	- POWDER OUT
53BWR	- POWDER OUT
54BWR	- PELLET

Las siguientes modelizaciones permitirán ver la influencia de diferentes parámetros en la liberación de los radionucleidos como:

- La composición del lixiviante, que en este trabajo puede ser agua bicarbonatada (BIC) o agua de cemento (imágenes en Anexo A).

Tabla 3.2. Composición BIC

Especies	Composición (mM)
Cl ⁻	19.0 ± 1.9
HCO ₃ ⁻	1.0 ± 0.1
Na ⁺	20.0 ± 2.0
Ph	7.4 ± 0.2

Tabla 3.3. Composición aguas de cemento

Especies	60Ca (mM)	60HpH (mM)	60Si (mM)
Na	470	470	470
CO ₃ ²⁻	1.1	0.99	1.1
Ca	0.59	-	0.58
Si	-	-	0.274

- La fracción de sólido utilizada, que puede ser toda la pastilla de combustible, la parte central de la pastilla ('Core') en polvo o la parte externa de la pastilla ('Out') en polvo.
- El grado de quemado.

3.5.1. Muestra en polvo ('Powder')

A continuación, se pueden ver los diferentes ajustes para cada uno de los RN estudiados en muestras en polvo tanto de la parte interna como de la periferia del combustible.

En la Ilustración 3.5 podemos observar la comparación entre los valores experimentales del uranio y el modelo con los valores obtenidos en el ajuste mediante el programa Matlab® para cada una de las muestras en polvo. Realizar este ajuste es esencial para conocer el comportamiento de los demás productos.

Mediante los valores obtenidos con el ajuste (Tabla 3.5) y el área superficial de la muestra (Tabla 3.4), es posible calcular la velocidad de disolución utilizando la (Ec. 3.8).

Tabla 3.4. Área superficial muestras en polvo

Muestra	42BWR CORE	HBU BIC CORE	HBU BIC OUT	52PWR OUT	53BWR OUT
Área superficial (mm ²)	4652.00	6694.41	6694.41	3615.00	2888.00

$$r = \frac{dm_{RN}(t)}{S \cdot dt} = \frac{1}{S} \sum_c^N m(c)_{RN,\infty} \cdot k_c \cdot (e^{-k_c \cdot t}) \quad (Ec. 3.8)$$

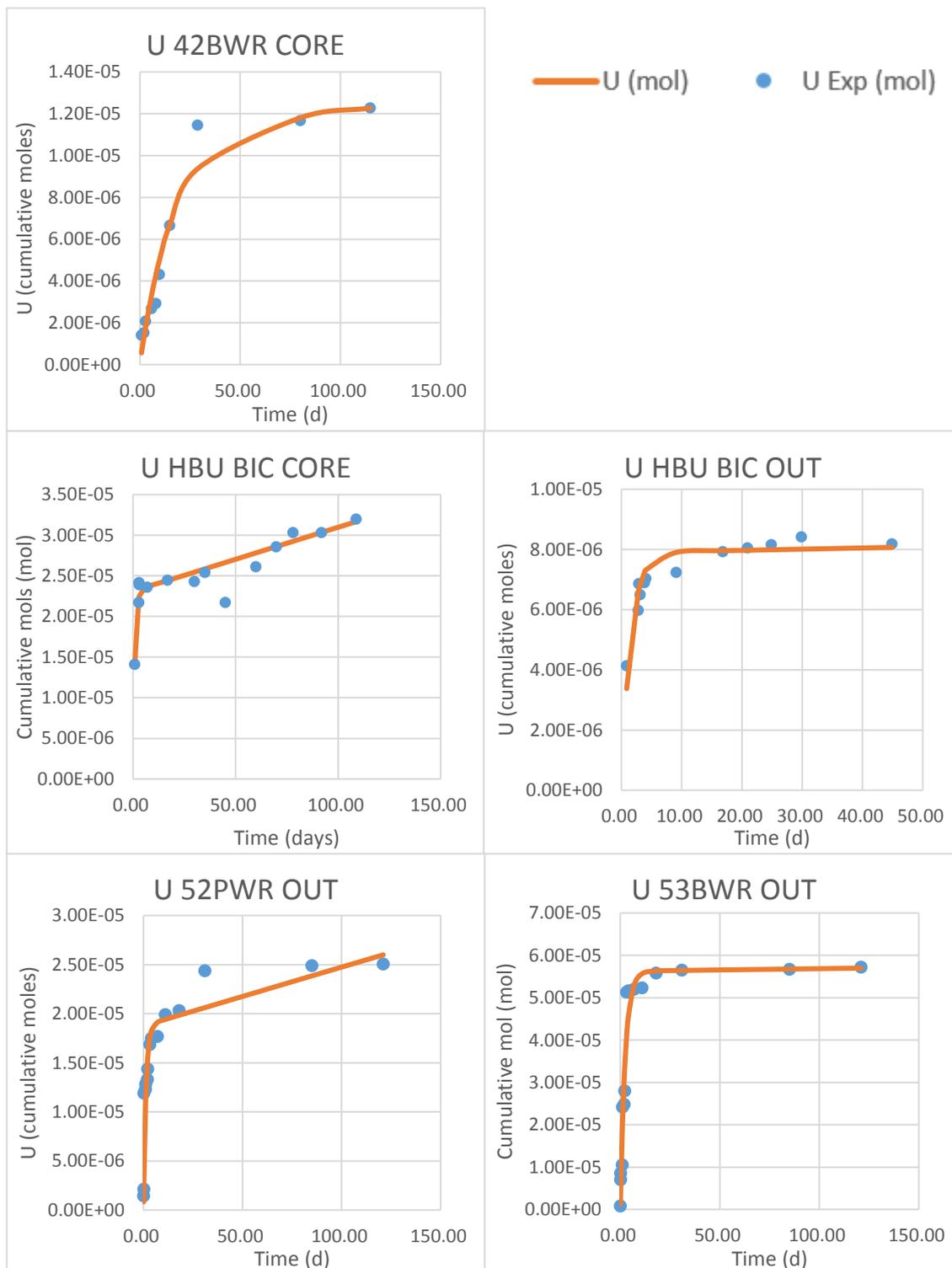


Ilustración 3.6. Ajuste del U mediante SERNIM para muestras de CNG en polvo

Tabla 3.5. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para U en muestras de CNG en polvo

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)	r (mol/m ² ·s)
42BWR CORE		1.1·10 ⁻⁵	3.73·10 ⁻⁴		2.9	97.1		0.06	3·10 ⁻⁵	2.78·10 ⁻¹¹
HBU BIC CORE		2.3·10 ⁻⁵	8.03·10 ⁻⁴		2.8	97.2		1.09	9·10 ⁻⁵	1.37·10 ⁻¹⁰
HBU BIC OUT		7.9·10 ⁻⁶	8.28·10 ⁻⁴		0.9	99.1		0.64	4.9·10 ⁻⁶	7.03·10 ⁻¹²
52PWR OUT		1.9·10 ⁻⁵	3.51·10 ⁻⁴		5.08	94.92		0.8	1.7·10 ⁻⁴	1.94·10 ⁻¹⁰
53BWR OUT		5.6·10 ⁻⁵	2.24·10 ⁻⁴		20.1	79.9		0.41	2.7·10 ⁻⁵	2.44·10 ⁻¹¹

Como puede verse en la Tabla 3.5, el porcentaje molar de uranio que se disuelve de la matriz, las constantes y la velocidad de disolución varían considerablemente dependiendo del grado de quemado y de la parte del combustible a la que pertenece.

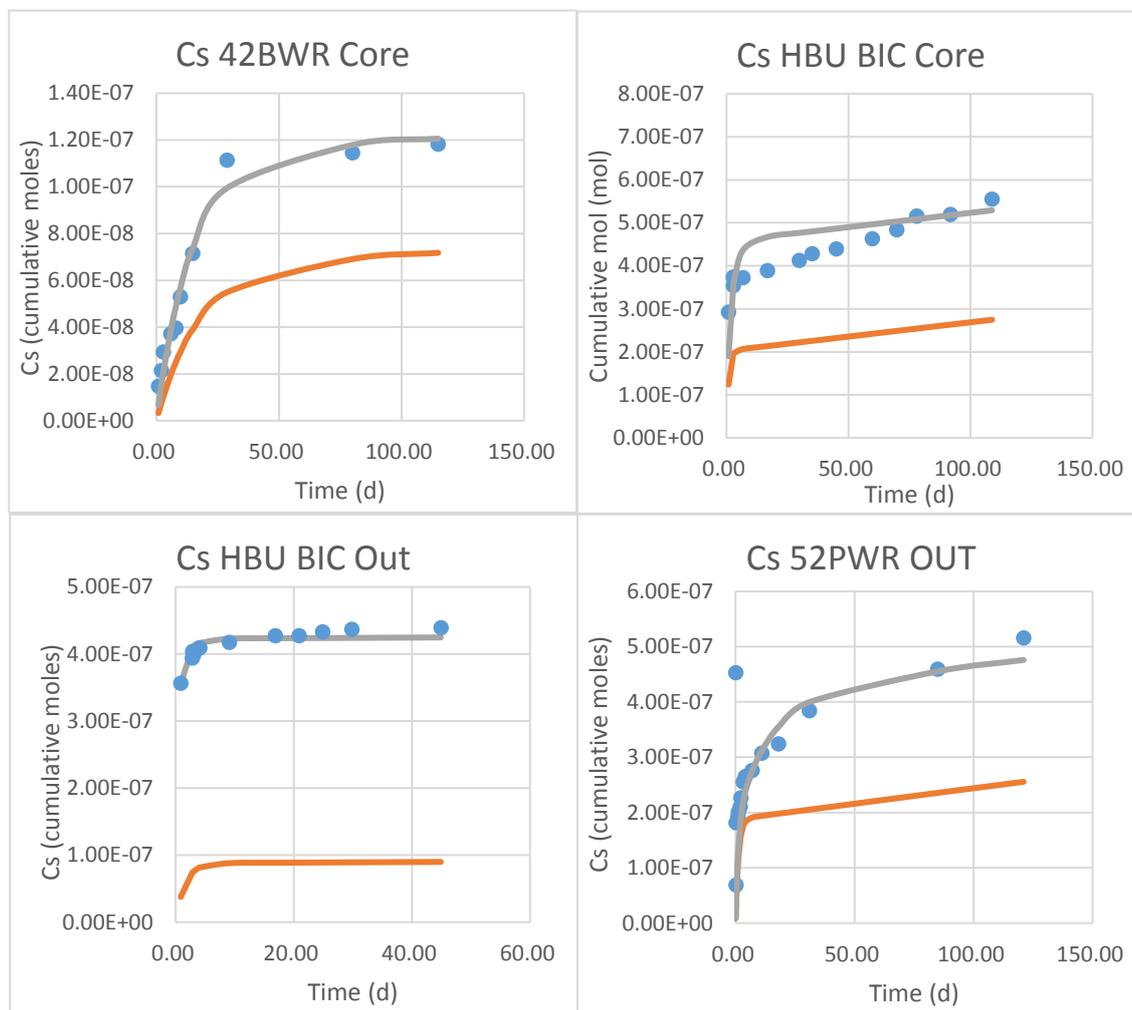
Los dos casos que pertenecen a la parte central del combustible presentan porcentaje de disolución muy parecido (diferencia de un 0.1%). En concreto se comparan dos tipos diferentes de combustible con diferentes grados de quemado. El porcentaje de disolución del combustible con GQ 42 y combustible tipo BWR es menor que el del combustible con GQ 60 y combustible tipo PWR. Los valores de las constantes de disolución en estos dos casos tienen también muy poca diferencia. En cuanto a la velocidad de disolución de la matriz, el combustible HBU se disuelve 4.92 veces más rápido que el combustible tipo BWR con grado de quemado 42 MW·d/kgU.

Si comparamos para el mismo combustible, en este caso HBU CORE y OUT, observamos que la parte OUT se disuelve más rápidamente, ello podría indicar que el RIM tiene un efecto protector en la disolución de la matriz además de disminuir la velocidad de esta disolución.

Respecto a las constantes de disolución, se observa un aumento de esta a menor grado de quemado. Y, por lo tanto, lo mismo pasa con las velocidades de disolución.

Cabe destacar el porcentaje inicial de disolución de uranio para el caso 53BWR Out, el cual es muy alto. No es posible que se produzca una liberación de uranio del 20.1% por lo que es muy posible que se haya producido algún error experimental (muestra mal caracterizada, error en el valor de la masa del combustible, error en el inventario o en los resultados experimentales, etc.). Debido a esto, no se ha considerado este combustible para la modelización de los demás RN.

En esta imagen podemos ver las diferencias entre los ajustes del cesio para cada uno de los casos de muestra en polvo. En todos los casos, el Cs se comporta de la misma manera: los valores obtenidos con el modelo (línea naranja) son inferiores a los valores experimentales.



● Cs Exp (mol) — Cs (mol) — Cs reajustado (mol)

Ilustración 3.7. Ajuste de Cs para muestras en polvo

Como se puede ver en la Ilustración 3.7, el mecanismo de liberación del cesio es diferente al que el modelo prevé. Para conseguir representar el comportamiento real es necesario añadir un componente más al modelo para que todos los mecanismos de liberación estén incluidos (línea gris).

Tabla 3.6. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para Cs en muestras de CNG en polvo

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)	IRF (%)
42BWR CORE	4.9·10 ⁻⁸	6.5·10 ⁻⁸	2.14·10 ⁻⁶	2.2	2.9	94.9	0.08	0.06	3·10 ⁻⁵	5.1
HBU BIC CORE	2.6·10 ⁻⁷	2.0·10 ⁻⁷	6.77·10 ⁻⁶	3.5	2.8	93.7	0.34	1.09	9·10 ⁻⁵	6.8
HBU BIC OUT	3.3·10 ⁻⁷	8.8·10 ⁻⁸	8.89·10 ⁻⁶	3.6	0.9	95.5	3.45	0.64	4.9·10 ⁻⁶	4.5
52PWR OUT	2.2·10 ⁻⁷	1.9·10 ⁻⁷	3.29·10 ⁻⁶	5.96	5.08	88.96	0.07	0.8	1.7·10 ⁻⁴	11.04

El porcentaje de cesio segregado representa la cantidad de Cs que se segrega respecto al total en el combustible. Por ejemplo, en el primer caso, un 2.2% del cesio total en el combustible representa el cesio segregado. Este Cs segregado se asume que proviene de los límites de grano.

El porcentaje de cesio segregado es mayor en los casos de muestras en polvo de la zona externa del combustible que en las partes internas.

También se puede observar como el IRF aumenta con el GQ. Esto es debido a que mayor GQ implica mayor tiempo del combustible en el reactor y, por lo tanto, se genera más cantidad de Cs que se libera hacia el 'gap'.

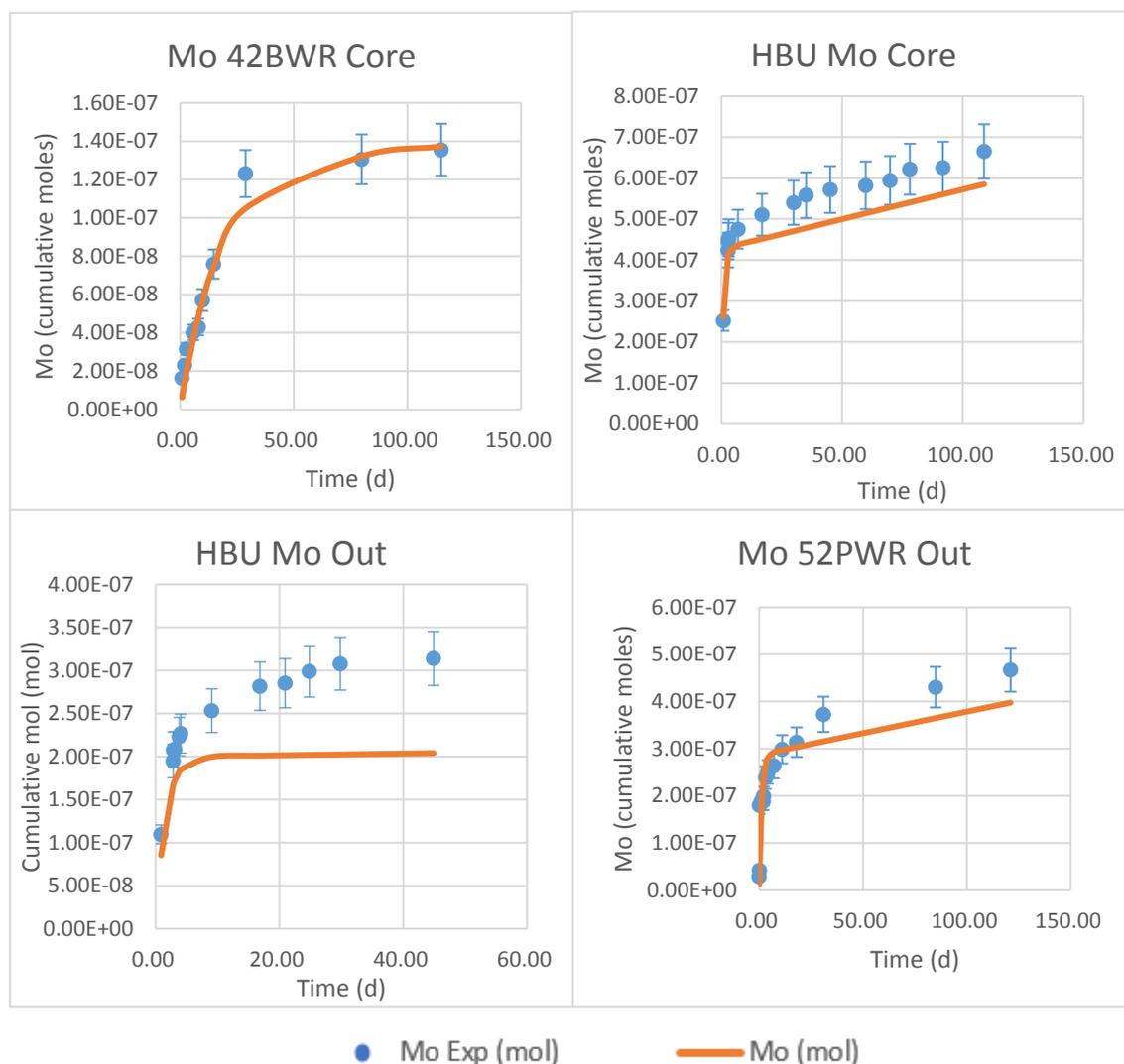


Ilustración 3.8. Ajuste de Mo para muestras en polvo

Inicialmente se esperaba que el molibdeno se disolviese a menor velocidad que el uranio puesto que la bibliografía (Serrano et al., 2001) indica que es probable que el molibdeno se encuentre en la matriz del combustible formando inclusiones metálicas de baja solubilidad. En cambio, en ninguno de los casos que pueden verse en la Ilustración 3.8 el molibdeno presenta este comportamiento, sino que en todos los casos se disuelve congruentemente con la matriz. Por tanto, esta es una de las conclusiones más importantes de este trabajo, ya que se comprueba que el molibdeno se disuelve congruentemente con el uranio, a diferencia de lo comúnmente aceptado en la bibliografía.

En los casos referentes a las muestras HBU (tanto de la parte interna como de la periferia del combustible), se puede observar que los datos experimentales están un poco por encima de los predichos por el modelo teniendo en cuenta disolución congruente. Sin embargo, las diferencias no son muy elevadas y son posiblemente debidas al error experimental. De hecho, el ajuste del modelo que lo haga coincidir con los datos experimentales da como resultado unos parámetros que no difieren mucho de los obtenidos para el uranio (Ilustración 3.9, Ilustración 3.10, Tabla 3.8 y Tabla 3.9). Por tanto, se puede concluir que esta disolución corresponde al molibdeno que se encuentra en disolución sólida con el uranio, es decir, el molibdeno que se encuentra en la matriz de UO_2 y, por lo tanto, se disuelve congruentemente con ésta. Cabe destacar que en el caso de la muestra HBU, si se compara la liberación entre las muestras de las diferentes zonas del combustible, se puede observar como el Mo en la parte externa del CNG se disuelve menos. Esto puede estar relacionado con el ya mencionado efecto Rim.

Tabla 3.7. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para Mo en muestras de CNG en polvo

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
42BWR CORE		$1.2 \cdot 10^{-7}$	$4.18 \cdot 10^{-6}$		2.9	97.1		0.06	$3 \cdot 10^{-5}$
HBU BIC CORE		$4.3 \cdot 10^{-7}$	$1.48 \cdot 10^{-5}$		2.8	97.2		1.09	$9.9 \cdot 10^{-5}$
HBU BIC OUT		$2 \cdot 10^{-7}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$		0.9	99.1		0.64	$4.9 \cdot 10^{-6}$
52PWR OUT		$2.87 \cdot 10^{-7}$	$5.36 \cdot 10^{-6}$		5.1	94.9		0.8	$1.7 \cdot 10^{-4}$

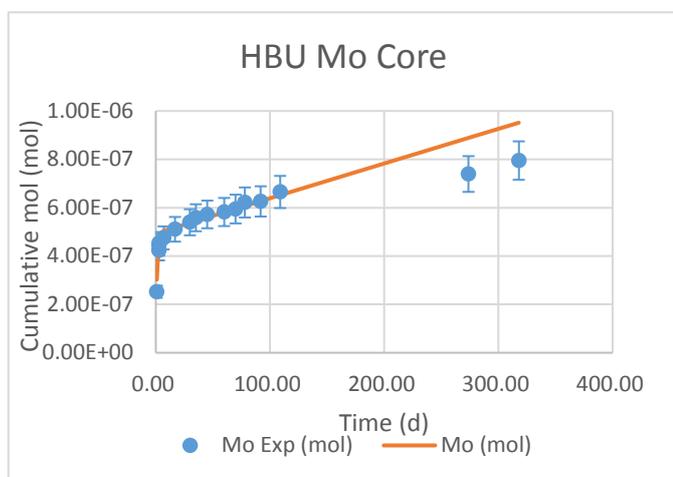


Ilustración 3.9. Nuevo ajuste de Mo para HBU Core

Tabla 3.8. Parámetros reajuste Mo HBU Core

Parámetro	Valor	Porcentaje molar
m(gap) (mol)	$4.93 \cdot 10^{-7}$	3.23%
k_{gap} (d⁻¹)	1.09	
m(gb) (mol)	$1.48 \cdot 10^{-5}$	96.77%
k_{gb} (d⁻¹)	$9.89 \cdot 10^{-5}$	

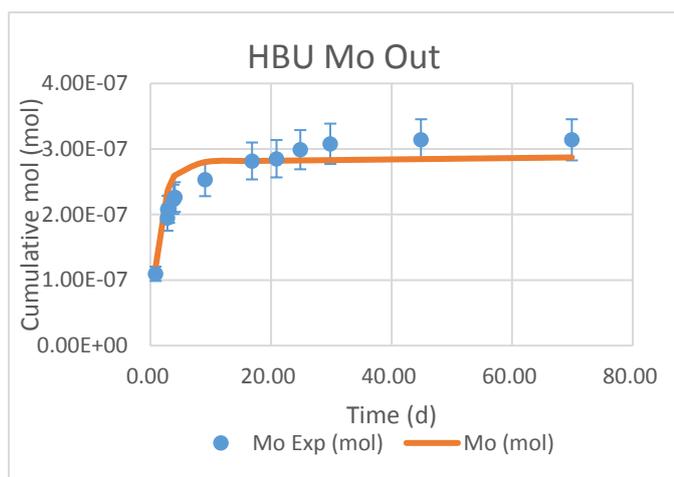


Ilustración 3.10. Nuevo ajuste de Mo para HBU Out

Tabla 3.9. Parámetros reajuste Mo HBU Out

Parámetro	Valor	Porcentaje molar
m(gap) (mol)	$2.80 \cdot 10^{-7}$	1.33%
k_{gap} (d⁻¹)	0.64	
m(gb) (mol)	$2.08 \cdot 10^{-5}$	98.67%
k_{gb} (d⁻¹)	$4.91 \cdot 10^{-6}$	

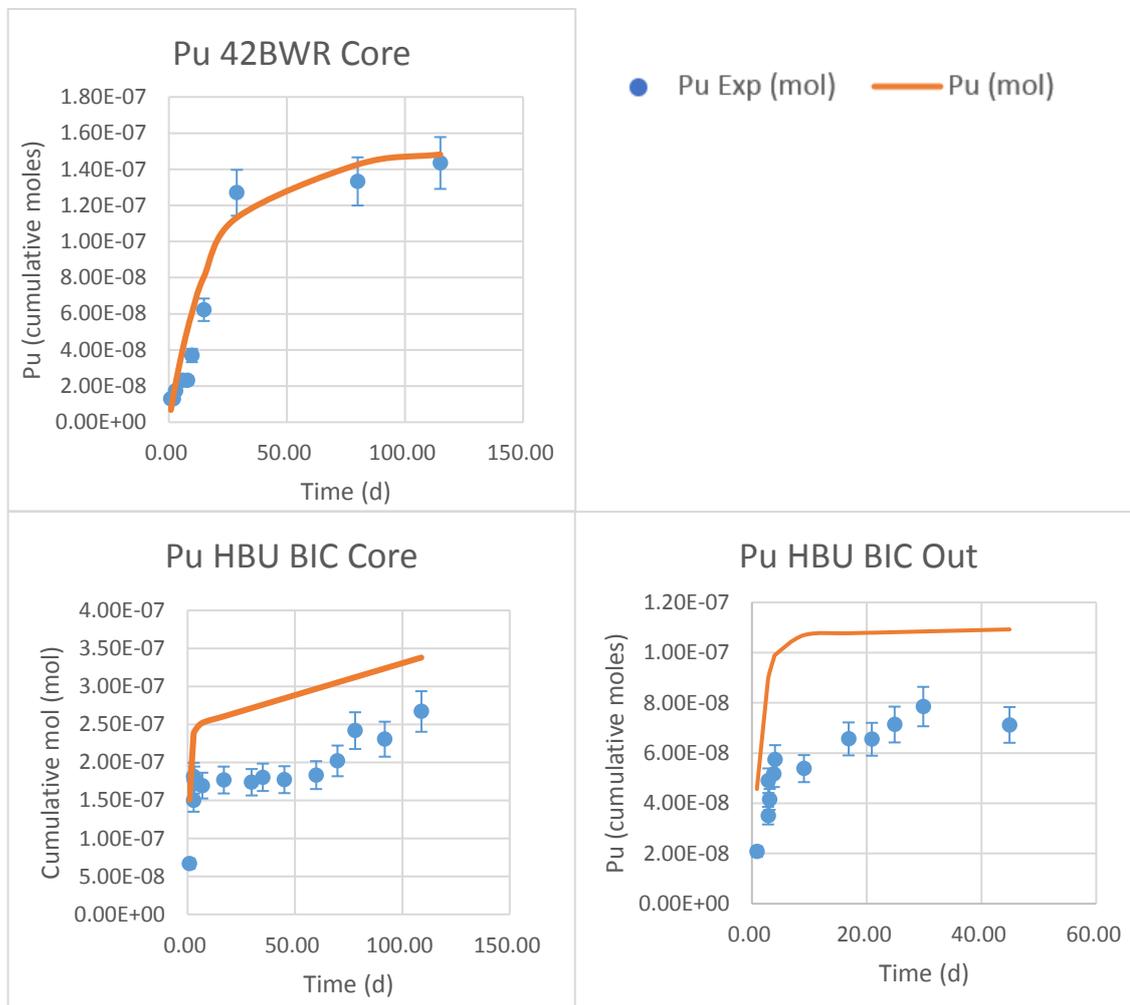


Ilustración 3.11. Ajuste de Pu para muestras en polvo

El comportamiento del plutonio para todas las muestras en polvo es que se disuelve congruentemente con la matriz de UO_2 .

En el caso de las muestras HBU, aunque parece que la liberación es más lenta que la que predice el modelo, de forma similar a lo que sucedía con el molibdeno, la diferencia entre los valores experimentales y los valores que predice el modelo es muy pequeña por lo que se considera congruente ya que esta diferencia puede deberse al error humano debido a la gran dificultad de los experimentos. Aun así, se ha realizado de nuevo el ajuste (Ilustración 3.12,

Tabla 3.11) manteniendo las constantes para comprobar que la diferencia entre los parámetros es mínima y se puede considerar congruente, como es el caso.

Como ya se ha comentado anteriormente, el plutonio se acumula en el ‘rim’ y por esto, en las muestras que pertenecen a esta zona puede mostrar un comportamiento diferente. En el caso HBU, la diferencia entre modelo y valores experimentales es más grande por lo que se considera menos congruente.

Tabla 3.10. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para Pu en muestras de CNG en polvo

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
42BWR CORE		1.3·10 ⁻⁷	4.51·10 ⁻⁶		2.9	97.1		0.06	3·10 ⁻⁵
HBU BIC CORE		2.5·10 ⁻⁷	8.56·10 ⁻⁶		2.8	97.2		1.09	9·10 ⁻⁵
HBU BIC OUT		1.1·10 ⁻⁷	1.12·10 ⁻⁵		0.9	99.1		0.64	4.9·10 ⁻⁶

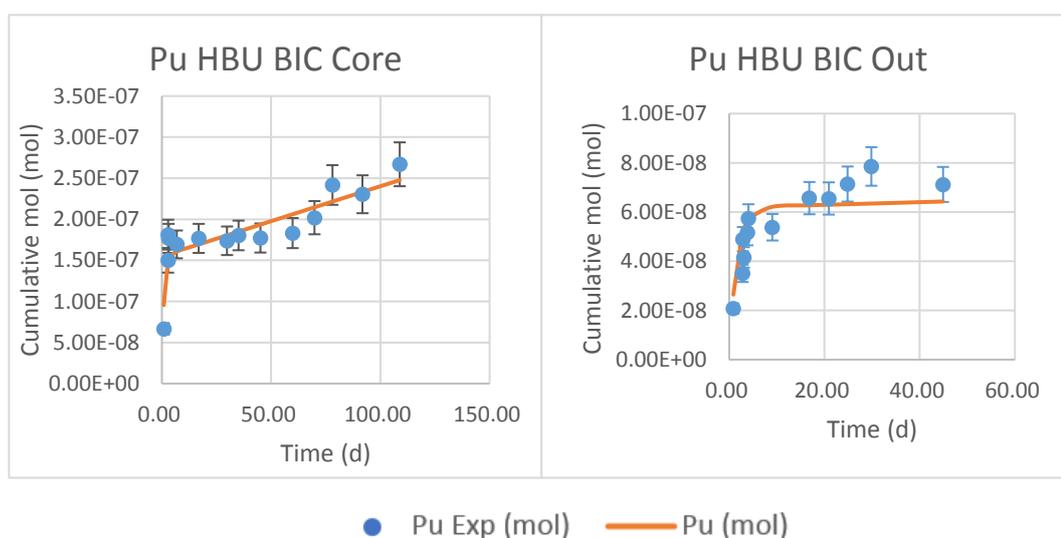


Ilustración 3.12. Nuevos ajustes de Pu para HBU Core y Out

Tabla 3.11. Parámetros reajuste Pu para HBU Core y Out

Muestra	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
HBU BIC CORE	1.5·10 ⁻⁷	8.66·10 ⁻⁶	1.8	98.2	1.09	9·10 ⁻⁵
HBU BIC OUT	6.2·10 ⁻⁸	1.12·10 ⁻⁵	0.5	99.4	0.64	4.9·10 ⁻⁶

3.5.2. Muestra de pastilla entera ('Pellet')

A continuación, se pueden ver los diferentes ajustes para cada uno de los RN estudiados en muestras de la pastilla de combustible.

En la Ilustración 3.13 podemos observar la comparación entre los valores experimentales del uranio y el modelo con los valores obtenidos en el ajuste mediante el programa Matlab® para cada una de las 'Pellets'.

Mediante los valores obtenidos con el ajuste (Tabla 3.13 y Tabla 3.14) y el área superficial de la muestra (Tabla 3.12), es posible calcular la velocidad de disolución utilizando la (Ec. 3.8).

Tabla 3.12. Área superficial 'Pellets'

Muestra	42BWR	HBU BIC	HBU AC 60CA	HBU AC 6HPHA	HBU AC 60SI	54BWR
Área superficial (mm ²)	500	539.52	460	460	460	465

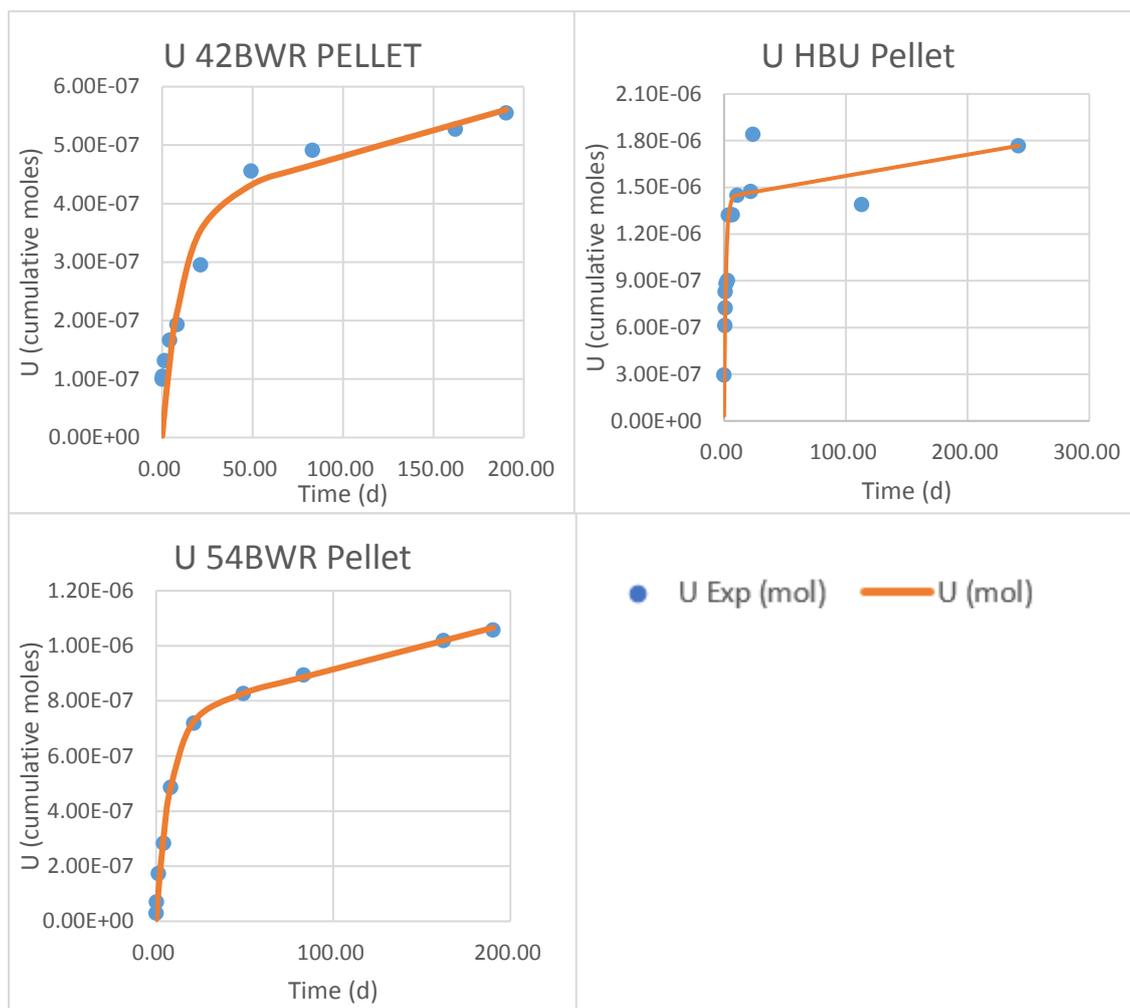


Ilustración 3.13. Ajuste de U para muestra en pastilla (BIC)

Tabla 3.13. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para U en muestras en pastilla con BIC como lixiviante

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)	r (mol/m ² ·s)
42BWR		3.9·10 ⁻⁷	6.25·10 ⁻³		0.01	99.99		0.09	1.4·10 ⁻⁷	2.04·10 ⁻¹¹
HBU BIC		1.44·10 ⁻⁶	3.07·10 ⁻²		0.005	99.995		0.65	4.45·10 ⁻⁸	2.93·10 ⁻¹¹
54BWR		4.47·10 ⁻⁷	5.81·10 ⁻³		0.01	99.99		0.1	2.8·10 ⁻⁷	4.17·10 ⁻¹¹

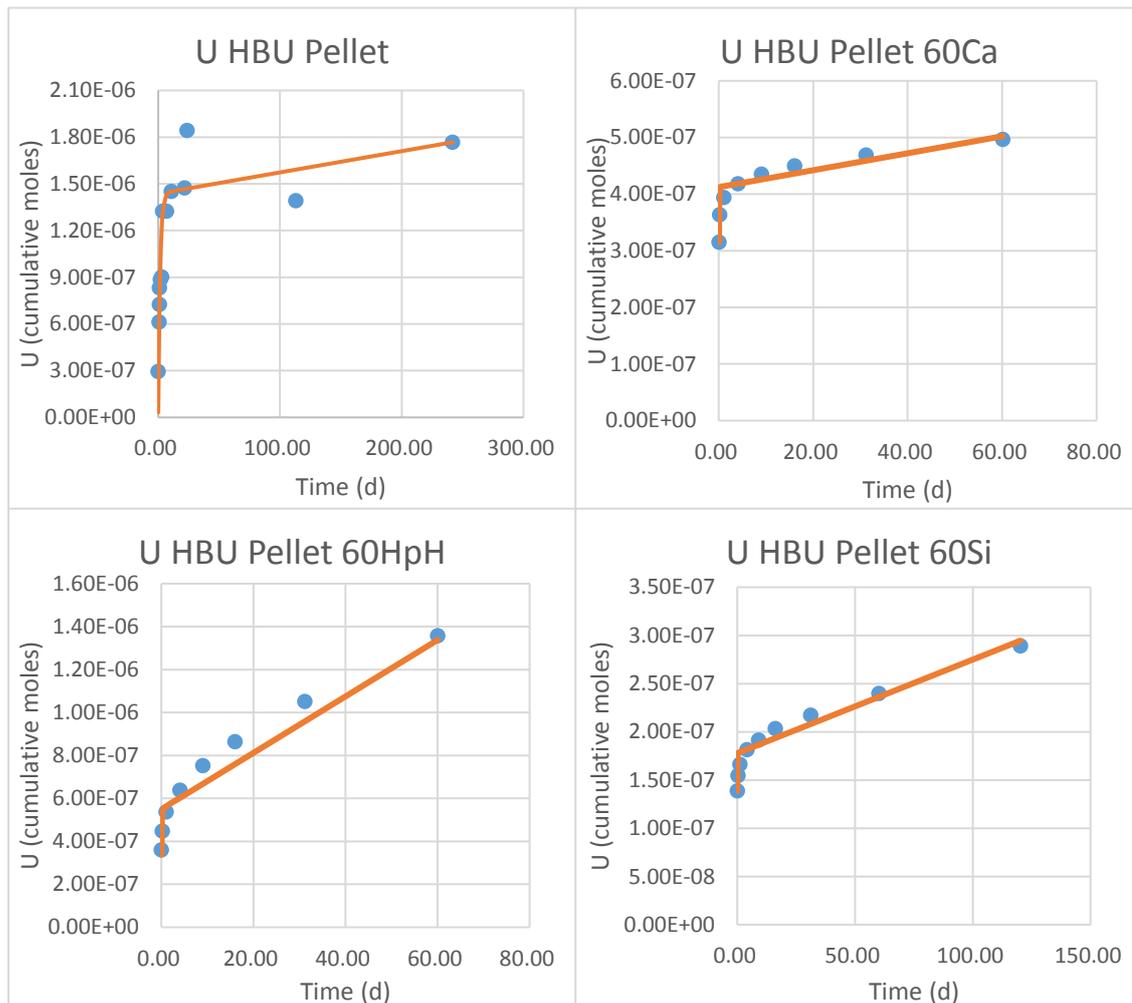


Ilustración 3.14. Ajuste de U para muestra en pastilla (HBU)

Tabla 3.14. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para U en muestras HBU en pastilla

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)	r (mol/m ² ·s)
HBU BIC		1.44·10 ⁻⁶	3.07·10 ⁻²		0.005	99.995		0.65	4.45·10 ⁻⁸	2.93·10 ⁻¹¹
HBU 60CA		4.12·10 ⁻⁷	5.97·10 ⁻³		0.007	99.993		2.4	2.5·10 ⁻⁷	3.77·10 ⁻¹¹

HBU 60HPH	$5.49 \cdot 10^{-7}$	$9.57 \cdot 10^{-3}$	0.006	99.994	16.8	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$3.31 \cdot 10^{-10}$
HBU 60SI	$1.78 \cdot 10^{-7}$	$8.09 \cdot 10^{-3}$	0.002	99.998	25.4	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$2.44 \cdot 10^{-11}$

Al igual que en los casos anteriores, el primer paso ha sido ajustar el modelo a los datos experimentales de liberación de uranio. Este ajuste puede verse en la Ilustración 3.13 y la Ilustración 3.14. Si se comparan los valores experimentales con los obtenidos con polvo puede verse que las concentraciones de uranio son entre uno y dos órdenes de magnitud más bajas, algo que era de esperar teniendo en cuenta las propias características del sólido, en particular, el área superficial en contacto con la disolución que es mucho menor que en el caso del polvo.

En la Tabla 3.13 se muestran los parámetros del ajuste junto con las velocidades de liberación de uranio para las muestras con BIC como lixiviante. Se puede ver como las velocidades de liberación no varían mucho entre ellas.

Tabla 3.14, se encuentran los parámetros para las muestras HBU con diferente lixiviante. La variación de velocidad de liberación del uranio no es muy grande, exceptuando el caso de la muestra con agua de cemento como lixiviante con variación de pH, que da una orden de magnitud más rápida que las demás muestras.

Una vez ajustado el modelo a los datos experimentales con uranio, se procedió a observar el ajuste de los datos experimentales de cesio. Este ajuste puede verse en la Ilustración 3.15.

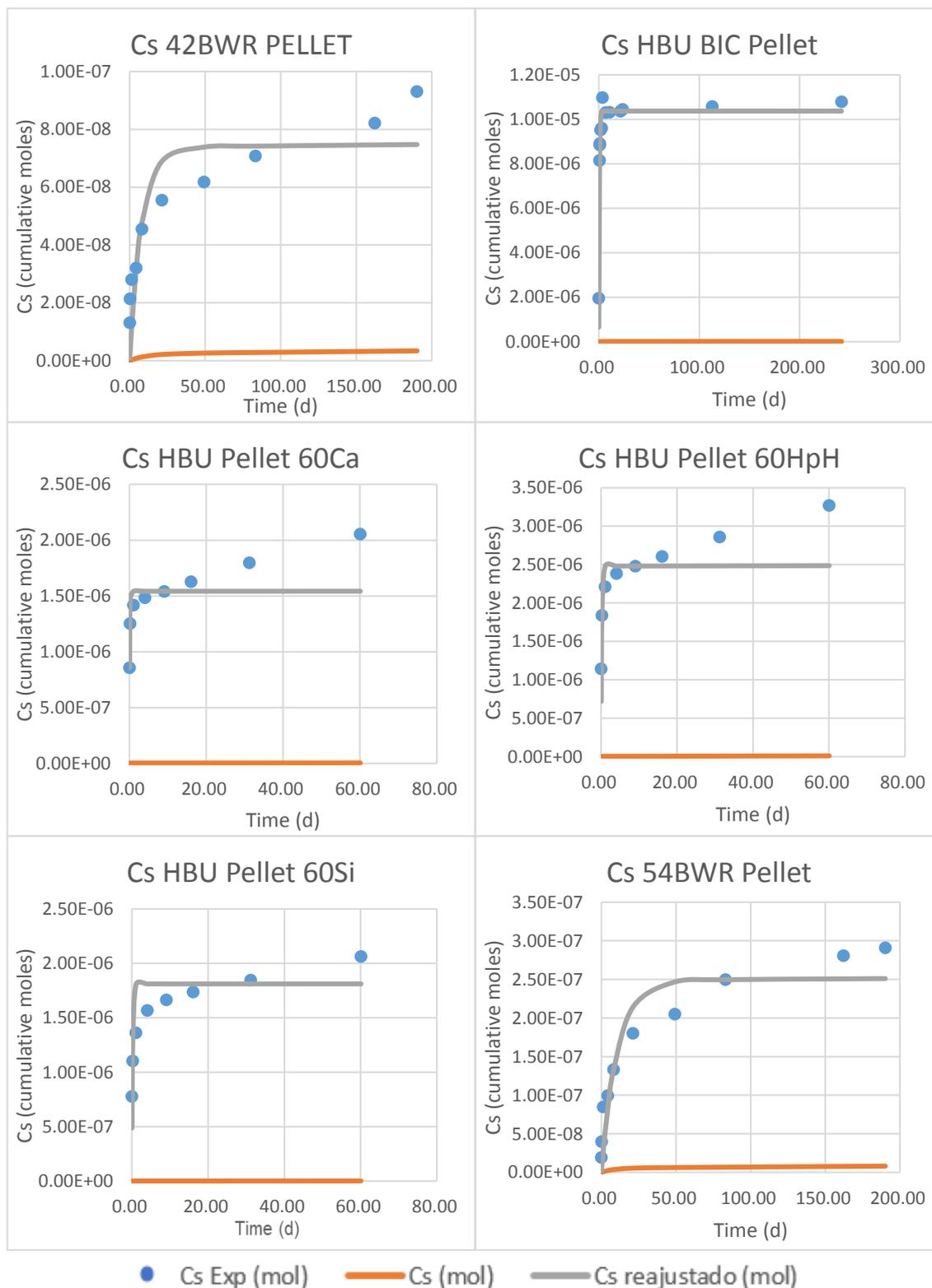


Ilustración 3.15. Ajuste de Cs para muestras Pellet

El cesio en todas las muestras en pastilla demuestra que es totalmente diferente al uranio: los valores experimentales muestran un aumento de la liberación a mayor tiempo de experimento y, en cambio, el modelo predice que la liberación se estabiliza.

Teniendo en cuenta el tipo de sólido utilizado (una pastilla) no es sorprendente esta diferencia entre las predicciones del modelo y los valores experimentales. El cesio, que tiende a acumularse en el huelgo y en los límites de grado, será liberado en primer lugar, sin que dicha liberación esté dirigida por la liberación del uranio. En el caso de los experimentos con polvo, este cesio no se liberaba a la disolución pues una parte considerable ya había sido liberada previamente al inicio de los experimentos (por ejemplo, en el proceso de molturación del sólido). Es por ello que la liberación de cesio en los experimentos con una pastilla no se ajusta al modelo SERNIM y, por tanto, se han realizado todos los ajustes de cesio de nuevo, sin tener en cuenta el uranio y considerando estas dos fuentes del cesio que es liberado a la disolución: huelgo y límites de grano.

Esta es otra de las novedades importantes de este trabajo en relación al modelo desarrollado anteriormente, la posibilidad de que algún radionucleido no siga la liberación a través del mismo mecanismo que el uranio. Así, se podría escribir una expresión muy similar a la del modelo SERNIM, pero teniendo en cuenta que ya no están involucradas las componentes "ox" y "ma" sino unas nuevas componentes "gap" y "gb" ("gap" se refiere a la traducción al inglés de huelgo y gb a la traducción al inglés de los límites de grano "grain boundaries").

Tabla 3.15. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para Cs en muestras en pastilla

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
42BWR	7.1·10 ⁻⁸	2.4·10 ⁻⁹	3.78·10 ⁻⁵	0.19	0.01	99.81	0.13	0.09	1.4·10 ⁻⁷
HBU BIC	1.0·10 ⁻⁵	1.24·10 ⁻⁸	4.45·10 ⁻⁸	3.89	0.005	96.09	1.87	0.65	4.45·10 ⁻⁸
HBU 60CA	1.0·10 ⁻⁵	3.14·10 ⁻⁹	4.39·10 ⁻⁵	19.11	0.006	80.89	1.87	2.4	2.5·10 ⁻⁷
HBU 60HPH	1.0·10 ⁻⁵	4.18·10 ⁻⁹	7.03·10 ⁻⁵	12.83	0.005	81.15	1.87	16.8	1.4·10 ⁻⁶
HBU 60SI	1.0·10 ⁻⁵	1.35·10 ⁻⁹	5.97·10 ⁻⁵	14.79	0.002	85.21	1.87	25.4	1.2·10 ⁻⁷
54BWR	1.0·10 ⁻⁵	5.68·10 ⁻⁹	4.40·10 ⁻⁵	19.06	0.01	80.93	1.87	0.1	2.8·10 ⁻⁷

El ajuste de este nuevo modelo a los datos experimentales se muestra en la Ilustración 3.16 y 3.17 y los valores de los parámetros obtenidos para el ajuste se han recopilado en la Tabla 3.16 y 3.17. En el caso del cesio en HBU, tanto con agua bicarbonatada como agua de cemento como lixiviante, cabe destacar la elevada liberación inicial (3% aproximadamente en todos los casos). Aunque la liberación es un poco mayor con agua bicarbonatada y entre las aguas de cemento, la que contiene silicio (60Si) es la que presenta menor liberación.

La comparación de cesio para las muestras bicarbonatadas muestra que a mayor GQ, más liberación inicial y mayor la constante de disolución. Este incremento de la liberación de cesio desde el huelgo en función del GQ estaría relacionado con el aumento de la concentración de radionucleidos en la superficie del combustible a medida que aumenta el GQ. También se observa, como en el caso de las muestras en polvo, que a mayor GQ mayor es el IRF.

Si se compara la liberación del cesio para las muestras HBU con diferente lixiviante, se puede observar como la liberación inicial es un poco más alta en el caso de bicarbonato como lixiviante que con agua de cemento. Entre las distintas muestras con agua de cemento, no existe diferencia entre la que contiene calcio y silicio y la de pH que sí que tienen mayor liberación en comparación con la muestra de silicio. Respecto al IRF, este no varía independientemente del tipo de solución lixiviante utilizada.

Tabla 3.16. Nuevos parámetros para cesio con BIC como lixiviante

Muestra	m(gap) (mol)	m(gb) (mol)	m(gap) (%)	m(gb) (%)	k _{gap} (d ⁻¹)	k _{gb} (d ⁻¹)	IRF (%)
42BWR	5.1·10 ⁻⁸	3.78·10 ⁻⁵	0.14	99.86	0.23	5.81·10 ⁻⁶	0.14
HBU BIC	1.03·10 ⁻⁵	2.55·10 ⁻⁴	3.87	96.13	1.82	8.34·10 ⁻⁶	3.87
54BWR	1.72·10 ⁻⁷	4.41·10 ⁻⁵	0.39	99.61	0.19	1.53·10 ⁻⁵	0.39

Tabla 3.17. Nuevos parámetros para cesio para muestras HBU BIC y AC

Muestra	m(gap) (mol)	m(gb) (mol)	m(gap) (%)	m(gb) (%)	k _{gap} (d ⁻¹)	k _{gb} (d ⁻¹)	IRF (%)
HBU BIC	1.03·10 ⁻⁵	2.55·10 ⁻⁴	3.87	96.13	1.82	8.34·10 ⁻⁶	3.87
HBU 60CA	1.45·10 ⁻⁶	4.40·10 ⁻⁵	3.19	96.81	15.0	2.33·10 ⁻⁴	3.19
HBU 60HPH	2.33·10 ⁻⁶	7.05·10 ⁻⁵	3.19	96.81	11.2	2.25·10 ⁻⁴	3.19

HBU 60SI

$1.60 \cdot 10^{-6}$

$5.99 \cdot 10^{-5}$

2.60

97.40

5.17

$1.22 \cdot 10^{-4}$

2.60

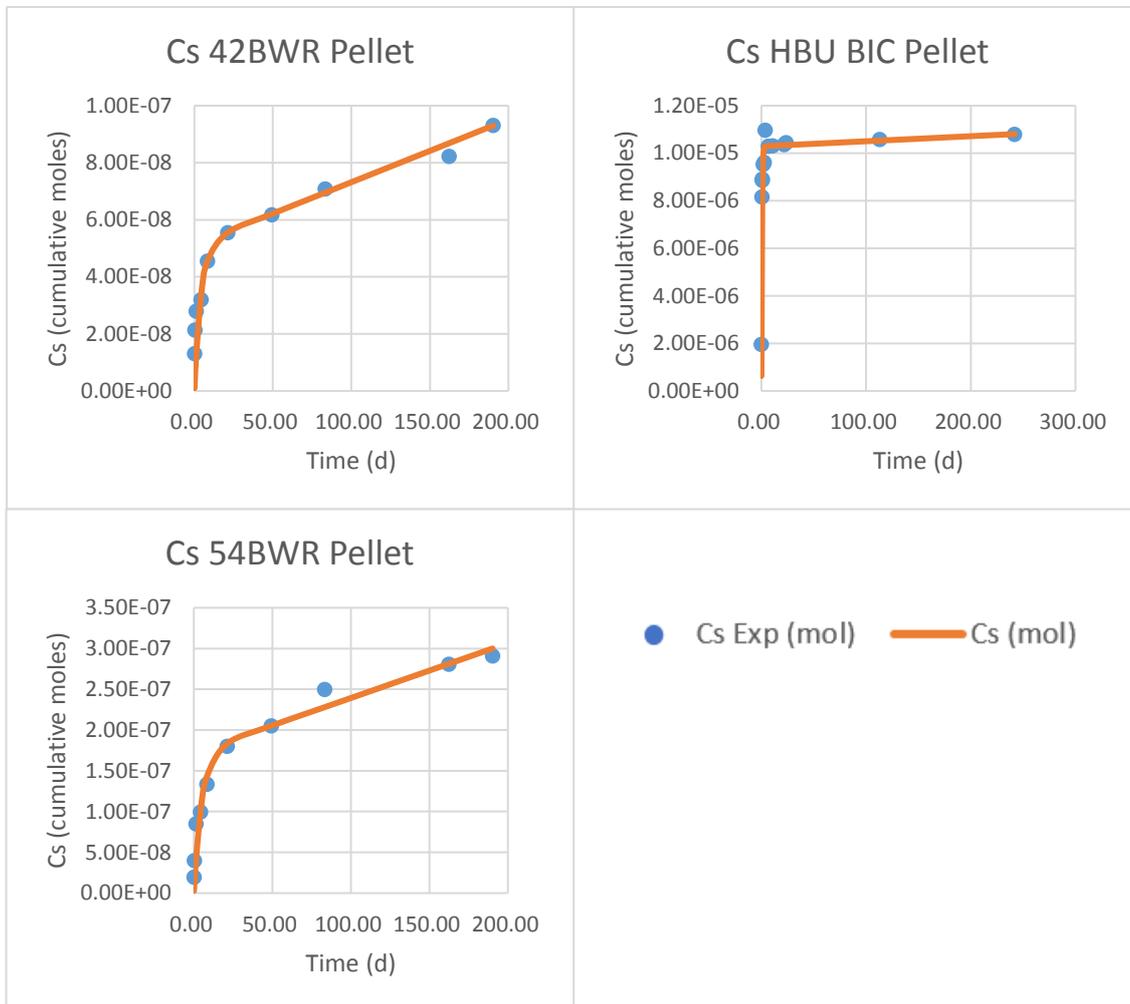


Ilustración 3.16. Nuevos ajustes para cesio en Pellet (BIC)

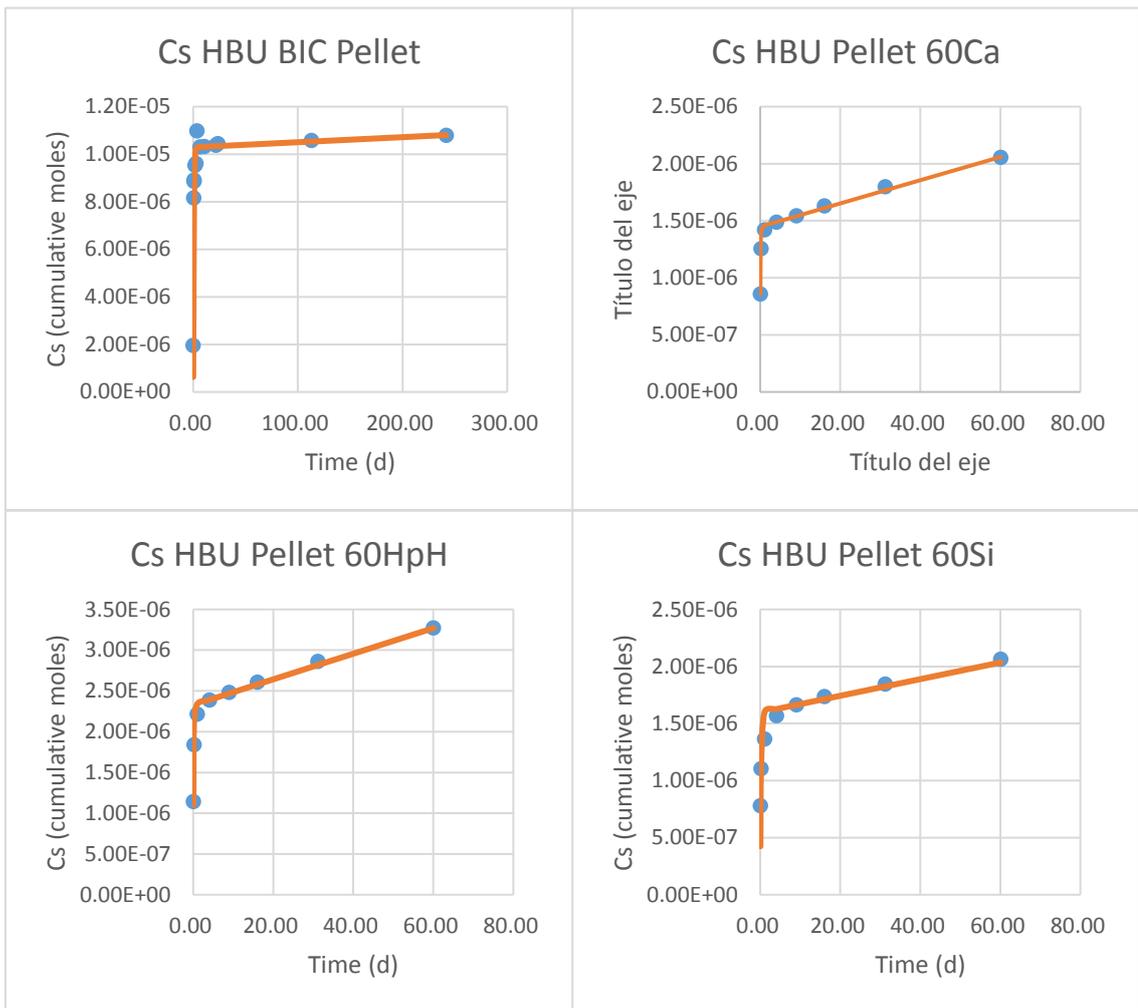


Ilustración 3.17. Nuevos ajustes para cesio en Pellet (HBU)

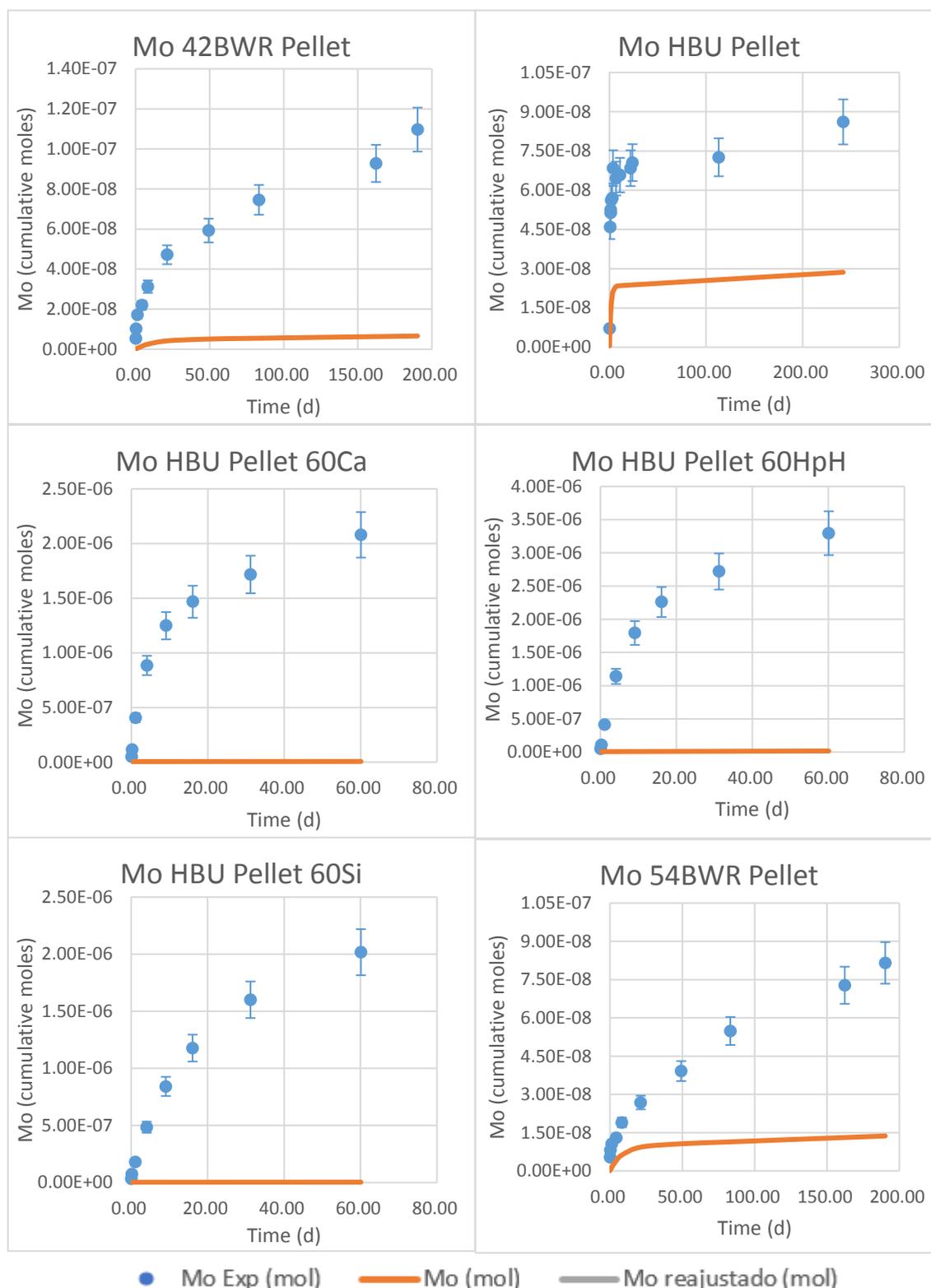


Ilustración 3.18. Ajuste de Mo para muestras en pastilla

Como puede verse en la Ilustración 3.18, en los experimentos con pastilla la liberación de molibdeno es mucho más rápida que la prevista por el modelo. Igual que el cesio, el molibdeno presenta un comportamiento que demuestra que el uranio no influye tampoco en su liberación. En estos casos, el Mo no se encuentra en disolución sólida con el uranio (como si ocurre con la muestra en polvo), sino que está acumulado en los límites de grano y en vista de la velocidad de disolución relativamente elevada, es probable que se encuentre en forma de una fase sólida más soluble que los óxidos de molibdeno.

Tabla 3.18. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para Mo en muestras en pastilla

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
42BWR		4.6·10 ⁻⁹	7.37·10 ⁻⁵		0.01	99.99		0.09	1.4·10 ⁻⁷
HBU BIC		2.3·10 ⁻⁸	4.98·10 ⁻⁴		0.005	99.99		0.65	4.4·10 ⁻⁸
HBU 60CA		5.3·10 ⁻⁹	7.7·10 ⁻⁵		0.01	99.99		24.2	2.5·10 ⁻⁷
HBU 60HPH		7.1·10 ⁻⁹	1.20·10 ⁻⁴		0.01	99.99		16.8	1.4·10 ⁻⁶
HBU 60SI		2.3·10 ⁻⁹	1.04·10 ⁻⁴		0.002	99.99		25.4	1.2·10 ⁻⁷
54BWR		9.6·10 ⁻⁹	7.48·10 ⁻⁵		0.01	99.99		0.12	2.9·10 ⁻⁷

Se ha aplicado de nuevo el modelo para todos los casos sin tener en cuenta el uranio. Los nuevos ajustes pueden verse en la Ilustración 3.19 e Ilustración 3.20 y los parámetros correspondientes en la Tabla 3.19 y 3.20.

Tabla 3.19. Nuevos parámetros para ajuste de Mo con bicarbonato

Muestra	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
42BWR	4.2·10 ⁻⁸	7.37·10 ⁻⁵	0.06	99.94	0.16	4.9·10 ⁻⁶
HBU BIC	6.5·10 ⁻⁸	4.98·10 ⁻⁴	0.01	99.99	1.49	1.8·10 ⁻⁷
54BWR	2.4·10 ⁻⁸	7.47·10 ⁻⁵	0.03	99.97	0.15	4.0·10 ⁻⁶

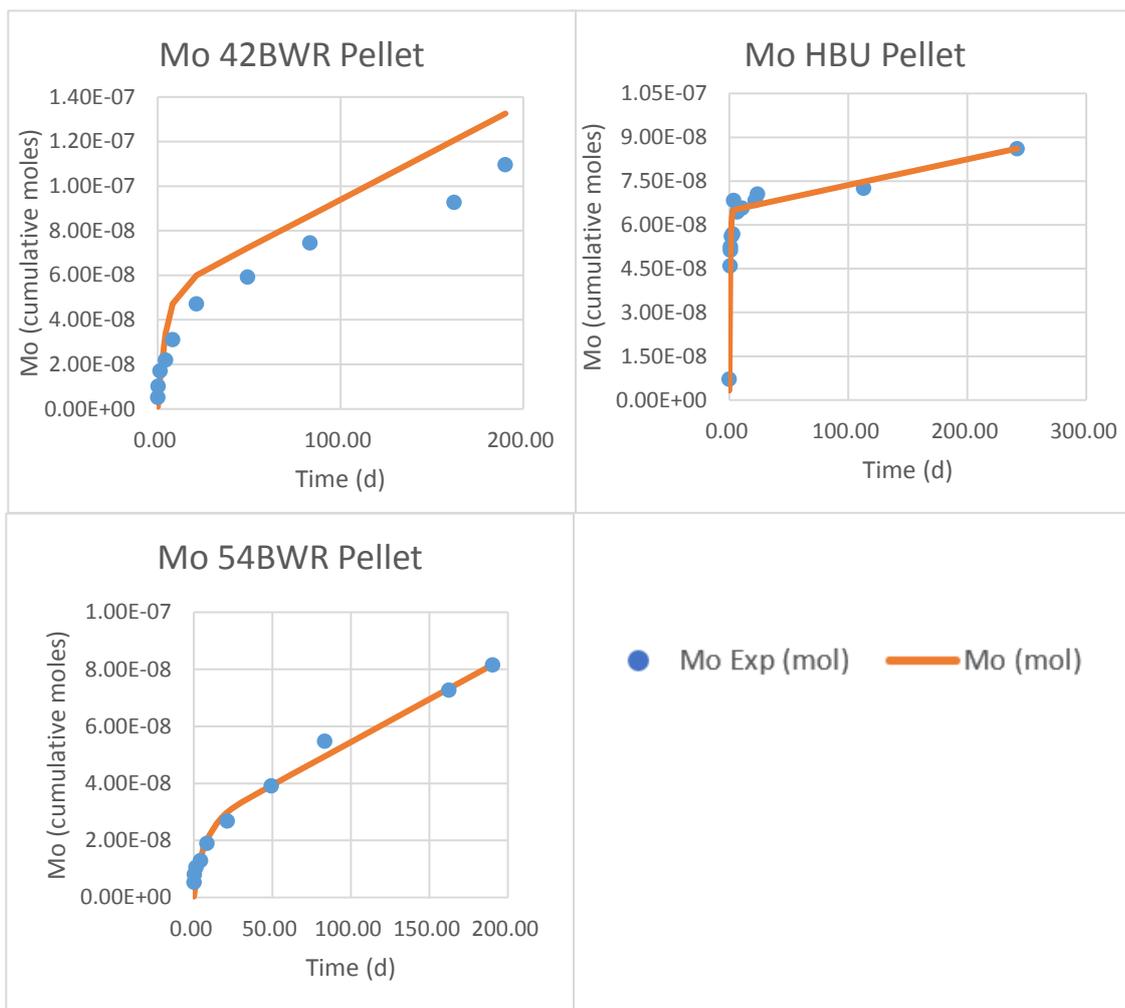


Ilustración 3.19. Nuevos ajustes para Mo (BIC)

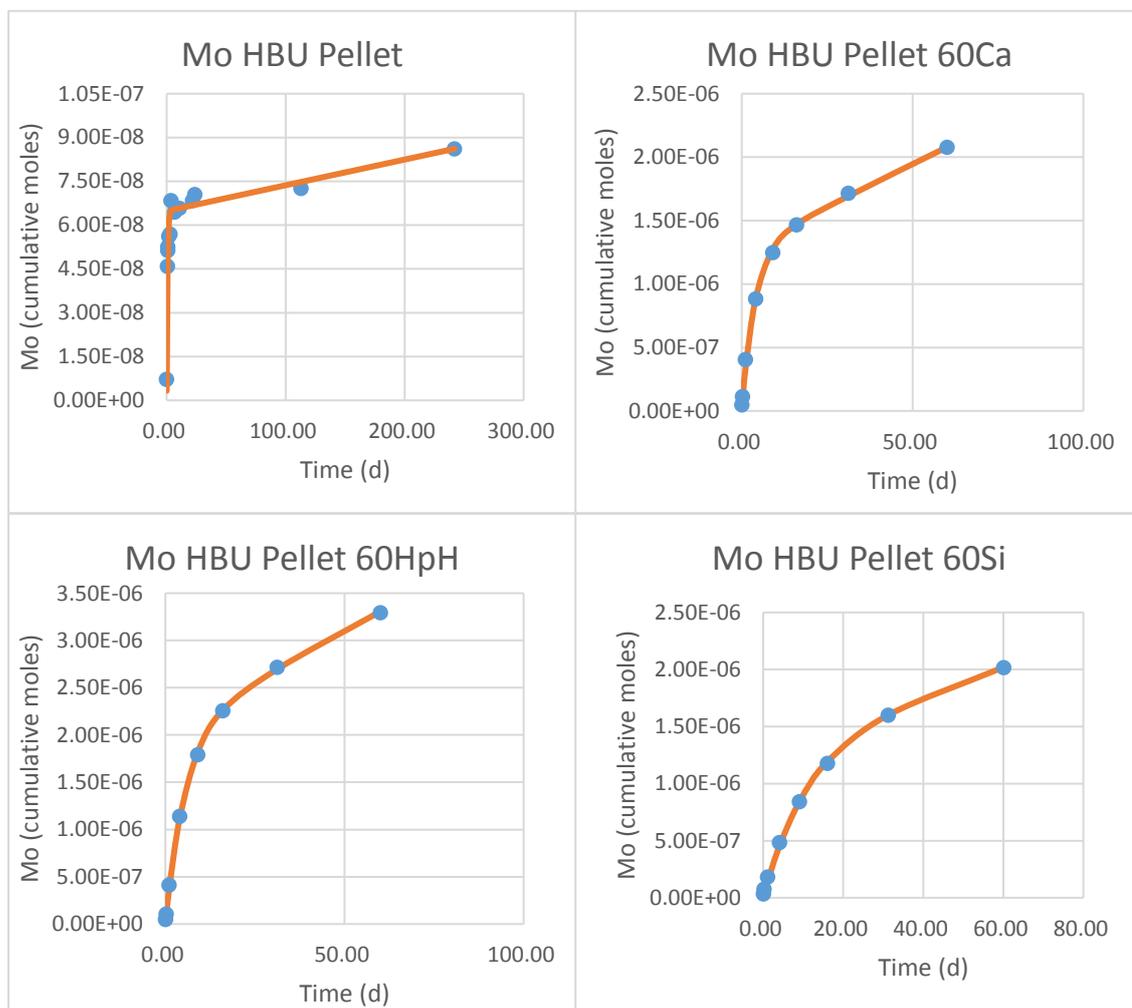
A diferencia del Cs, si se compara la liberación inicial de Mo para las muestras bicarbonatadas, esta es mayor cuando el GQ es más bajo. Aun así, la diferencia no es demasiado grande entre las tres muestras.

Tabla 3.20. Nuevos parámetros para ajuste de Mo para HBU

Muestra	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
HBU BIC	6.5·10 ⁻⁸	4.98·10 ⁻⁴	0.01	99.99	1.49	1.8·10 ⁻⁷
HBU 60CA	1.3·10 ⁻⁶	7.55·10 ⁻⁵	1.66	98.34	0.26	1.8·10 ⁻⁴

HBU 60HPH	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	1.67	98.33	0.18	$1.7 \cdot 10^{-4}$
HBU 60SI	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	1.24	98.76	0.09	$1.2 \cdot 10^{-4}$

Si se comparan las muestras HBU con diferente lixiviante sí que se puede apreciar como con aguas de cemento, la liberación es mucho mayor que cuando se utiliza agua con bicarbonato como lixiviante.



● Mo Exp (mol) — Mo (mol)

Ilustración 3.20. Nuevos ajustes para Mo (HBU)

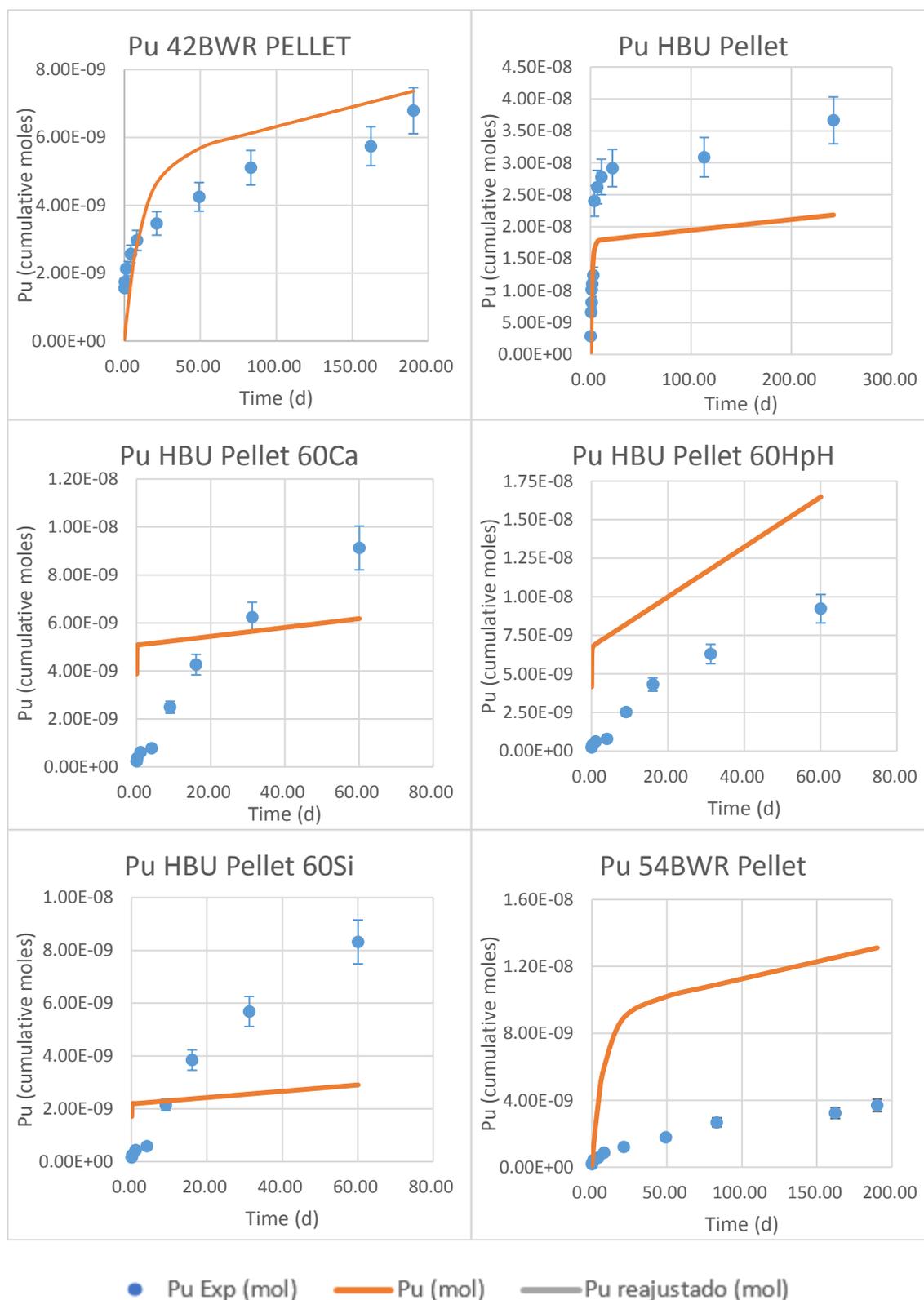


Ilustración 3.21. Ajuste de Pu para muestras en pastilla

Por último, se ha ajustado el modelo a los datos de liberación de plutonio. Los resultados pueden verse en la Ilustración 3.21 y los parámetros del modelo en la Tabla 3.21. Se considera que el comportamiento del plutonio tanto para la muestra de 42BWR como HBU con agua bicarbonatada es igual al del uranio y por lo tanto es congruente.

Para las muestras en que el lixiviante es agua de cemento, el modelo no se ajusta en absoluto a los datos experimentales. Una posible explicación es la propia composición de la disolución lixiviante. En estos casos, se trata de disoluciones con un elevado pH, lo que podría provocar que paralelamente al mecanismo de liberación de plutonio tuvieran lugar otros mecanismos secundarios como la precipitación de fases sólidas de plutonio que son estables con elevado pH. Si se dan estos procesos secundarios, el modelo no es capaz de ajustarse a los datos experimentales, pues únicamente tiene en cuenta mecanismos de liberación desde la fase de uranio oxidado y desde la matriz, nunca considera, tal como está desarrollado, mecanismo de precipitación. Será necesario en un futuro estudiar qué fases sólidas de plutonio pueden formarse en la superficie del combustible teniendo en cuenta las condiciones de pH y potencial redox de los experimentos

Tabla 3.21. Resumen de los parámetros obtenidos mediante SERNIM para Pu en muestras en pastilla

Muestra	m(seg) (mol)	m(ox) (mol)	m(ma) (mol)	m(seg) (%)	m(ox) (%)	m(ma) (%)	k _{seg} (d ⁻¹)	k _{ox} (d ⁻¹)	k _{ma} (d ⁻¹)
42BWR		1.3·10 ⁻⁷	4.51·10 ⁻⁶		2.86	97.14		0.06	2.9·10 ⁻⁵
HBU BIC		1.8·10 ⁻⁸	3.80·10 ⁻⁴		0.01	99.99		0.06	4.5·10 ⁻⁸
HBU 60CA		5.1·10 ⁻⁹	7.35·10 ⁻⁵		0.01	99.99		24.2	2.5·10 ⁻⁷
HBU 60HPH		6.7·10 ⁻⁹	1.18·10 ⁻⁴		0.01	99.99		16.8	1.3·10 ⁻⁶
HBU 60SI		2.2·10 ⁻⁹	9.95·10 ⁻⁵		0.002	99.99		25.4	1.2·10 ⁻⁷
54BWR		9.2·10 ⁻⁹	7.16·10 ⁻⁵		0.012	99.98		0.12	2.9·10 ⁻⁷

3.6. Resultados y discusión

Mediante el uso del modelo (SERNIM) ha sido posible identificar los radionúclidos que se disuelven congruentemente y los que se segregan de la matriz de CNG.

Para las muestras en polvo, en todos los casos el Cs se segrega de la matriz con una velocidad mayor que la de la propia matriz y muestra la mayor segregación de todos los compuestos estudiados. La cantidad de IRF aumenta con el GQ, ya que más tiempo han pasado las muestras en el reactor y por tanto más cesio se produce. En cambio, para las pastillas el cesio presenta un comportamiento totalmente diferente al del uranio por lo que se supone que se libera de otras partes del combustible y no de la matriz. También se ve muy claro con este ejemplo que, a mayor grado de quemado de combustible, mayor liberación inicial se produce y mayor IRF. Si se comparan los valores de IRF para la misma muestra HBU, pero con diferentes lixiviantes, podemos concluir que la solución lixiviante no influye en el IRF.

El molibdeno en las muestras en polvo se disuelve congruentemente con la matriz, por lo que su liberación viene controlada por la disolución de la matriz del CNG. Para las muestras en pastilla, el molibdeno (como el Cs), no pueden explicarse teniendo en cuenta los valores de los parámetros del modelo obtenidos para el uranio, cosa que hace pensar que no se encuentra en disolución sólida con el uranio y que en cambio se encuentra en una fase sólida relativamente soluble en el combustible. Cabe destacar la importancia del tipo de lixiviante ya que, con agua de cemento el Mo se disuelve más que en medio carbonatado.

El análisis de las muestras en polvo para el plutonio muestra que su disolución es congruente con la matriz de uranio. Para las muestras con mayor GQ se aprecia mayor diferencia entre el modelo y los valores experimentales, aunque teniendo en cuenta los órdenes de magnitud de los valores, se consideran congruentes. La muestra de la parte externa del combustible es la que presenta la diferencia más grande, probablemente por la acumulación de radionucleidos que se produce en la zona RIM durante el proceso de irradiación y utilización del combustible

En cambio, el comportamiento del plutonio en las pastillas de combustible es posible de explicar para tres de los experimentos y el resto (HBU A.C) no es posible explicarlos porque se producen ciertos procesos de precipitación que el modelo no contempla. Es de gran importancia investigar las fases solidas del plutonio que pueden formarse en la superficie del combustible ya que es un actínido muy importante en el combustible nuclear.

4. Molibdeno en el combustible

El molibdeno es un metal de transición con número atómico 42 y siete isótopos estables (^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo).

El molibdeno puede encontrarse disuelto en la matriz del combustible o como precipitado en huecos y límites de grano, así como en forma de óxido de molibdeno en UO_2 .

Respecto a la química del combustible nuclear, el molibdeno está caracterizado debido a que su potencial de oxígeno (energía libre de formación) Mo/MoO_2 amortigua la oxidación de UO_2 cuando este se expone a una atmósfera oxidante. Cuando el potencial es suficientemente alto ($\Delta G_{\text{O}_2} > \Delta G_{\text{Mo}}$) el molibdeno puede encontrarse como MoO_2 provocando la disminución de los precipitados metálicos. Así pues, el estado químico del molibdeno podría indicar el estado de oxidación del combustible (Ha et al., 2011).

Según estudios previos (Ha et al., 2011), el Mo se encuentra distribuido de manera constante en el centro de la pastilla de UO_2 , aunque aumenta su contenido cerca del borde. Esto es debido al alto grado de quemado en la periferia de la pastilla (efecto 'rim'), ya que el combustible tiene tendencia hacia grados crecientes de quemado local en la parte externa de la pastilla de combustible, causando la variación en la composición de ésta y dando como resultado la zona de borde o 'rim'.

Se ha demostrado que la aparición de Mo en el UO_2 provoca cambios en la superficie, provocando la aparición de superficies gruesas y separación de fases por precipitados de Mo. Las pastillas con cantidades de un 1% de molibdeno presentan, a nivel microscópico, distribución homogénea. Con 2%-4%, las pastillas muestran nuevas superficies gruesas y a partir de un 8% de molibdeno, ya se empiezan a apreciar los precipitados de molibdeno separados de la matriz.

Para concentraciones menores del 4% de Mo, el molibdeno se mantiene en la matriz del UO_2 con una estructura de fluorita asociada con un defecto Schottky. A pesar de que a escala macroscópica parece que la mezcla es homogénea en la pastilla, a nivel microscópico los iones de Mo y U se encuentran ordenados entre ellos, sin llegar a mezclarse, por lo que se crean zonas ricas en Mo, causando un pequeño aumento en el parámetro de red.

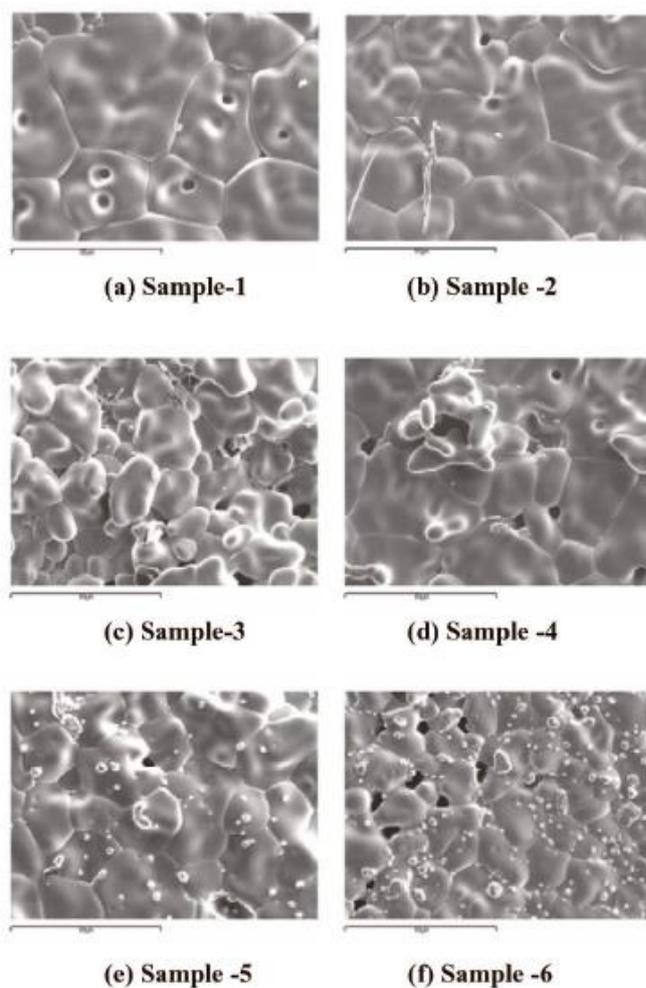
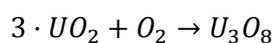


Ilustración 4.1. Cambios en la morfología de la matriz de UO_2 respecto al contenido de Mo(%): (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 4%, (e) 8%, (f) 15% (Ha et al., 2011)

Para mayores concentraciones el Mo tiene tendencia a formar precipitados metálicos. Con un aumento de la concentración de Mo la segregación de los radionucleidos se acelera, disminuyendo la solubilidad y provocando una contracción reticular del UO_2 junto con la fase de separación del molibdeno.

Por último, cabe destacar que tanto los precipitados metálicos como los óxidos están relacionados con las reacciones de oxidación. A mayores concentraciones de Mo predominan los precipitados metálicos y, a menores concentraciones, predominan los precipitados de óxido. Cuando el Mo precipita en la matriz, se forma una reacción de oxidación de dos pasos:



5. Análisis del impacto ambiental

Debido a que este trabajo es totalmente teórico, el impacto ambiental generado es nulo. Sin embargo, el objetivo principal de este trabajo es conocer los diferentes compuestos que se forman en un reactor nuclear durante el proceso de irradiación para poder llevar a cabo la gestión más adecuada de los residuos radiactivos y, en caso de que el combustible gastado llegase a entrar en contacto con el agua subterránea, conocer el comportamiento de los radionúclidos que lo forman y qué mecanismos siguen para disolverse y poder prever su liberación.

Por lo tanto, aunque este trabajo no tenga impacto ambiental en sí, sí que se estudia el combustible nuclear gastado para el posterior análisis del impacto ambiental. En este sentido, este trabajo permite profundizar en el conocimiento de la liberación de radionucleidos del CG y, por tanto, es una parte más de un amplio trabajo multidisciplinar que permitirá mejorar la gestión de los residuos radioactivos de alta actividad.

Conclusiones

Una vez hechas las búsquedas bibliográficas, llevado a cabo las modelizaciones y redactado el proyecto, las conclusiones a las que se ha llegado son:

- Se ha realizado un estudio bibliográfico con diferentes fuentes fiables que han aportado toda la información necesaria para la redacción del apartado teórico sobre el combustible nuclear y el comportamiento y la disposición de los diferentes productos de fisión en él. Todos estos datos han servido como base para la modelización y el posterior estudio de los resultados obtenidos.

- De la modelización matemática se han sacado las siguientes conclusiones:
 - Para todas las muestras en polvo, el comportamiento del cesio es el esperado según diferentes estudios previos consultados, en los cuales el cesio se libera siguiendo tres mecanismos: la liberación inicial del Cs contenido en el gap, seguida de la liberación del Cs contenido en los límites de grano y por último la liberación del Cs en la matriz. Cuando se analiza el cesio en la pastilla, este presenta un comportamiento que no se esperaba, el uranio no influye en su liberación y por lo tanto el cesio se segrega de otra zona del combustible que no es la matriz.

 - Para todas las muestras en polvo, se esperaba que el molibdeno se liberase más lentamente que la matriz de uranio, pero con los resultados de los ajustes podemos ver que se encuentra en disolución sólida con el uranio y por tanto se liberan congruentemente. Cabe destacar que para las muestras de la periferia de la pastilla la disolución del Mo es menor debido al efecto rim. Al analizar la muestra en pastilla, se llega a la conclusión de que el Mo se encuentra de forma metálica en el combustible y por lo tanto no se encuentra en disolución sólida con el uranio y no se libera siguiendo los mecanismos del uranio.

 - El plutonio se libera congruentemente con la matriz de uranio, aunque para las partes externas de la muestra se observa cómo se libera menos cantidad. Para las muestras en pastilla, el plutonio debe ser estudiado ya que parece que, aunque en algunos casos su liberación viene controlada por la matriz de uranio, en los casos en que el lixiviante tiene un elevado pH podría producirse la precipitación de fases sólidas de plutonio, estables a elevado pH, que el modelo no tiene en cuenta. Es por esto que, para llegar a entender bien el comportamiento real del plutonio, es

necesario el estudio de las fases sólidas de plutonio que pueden formarse en la superficie del combustible.

- Respecto a las velocidades de disolución, la liberación más rápida es la de la muestra en polvo de la parte interna del CNG con GQ de 60 MW·d/kgU con solución carbonatada como lixiviante. Aun así, las diferencias son realmente pequeñas entre las velocidades de disolución de las muestras.

Análisis Económico

En este apartado se pretende llevar a cabo el análisis económico de este proyecto. Como se trata de un trabajo teórico solamente se tienen en cuenta los costes asociados a recursos humanos. Este es el coste personal para la redacción de la memoria y su supervisión.

El cálculo se realiza teniendo en cuenta los siguientes recursos:

Tabla 0.1. Costes de personal

Recurso	Tiempo invertido (h)	Precio (€/h)	Coste (€)
Búsqueda y lectura bibliográfica	150	14	2100
Tratamiento de datos (modelización)	250	14	3500
Redacción de la memoria	200	14	2800
Dirección del proyecto	50	35	1750
TOTAL			10150

Por lo que el coste total de este proyecto es de 10.150€.

Bibliografía

- Astudillo Pastor, J., & Empresa Nacional de Residuos Radiactivos (España). (2001). *El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad : principios básicos y tecnología*. ENRESA. https://discovery.upc.edu/iii/encore/record/C__Rb1203628__Sel_almacenamiento_geologico_profundo__Orightrresult__U__X6?lang=cat
- Casas, I., & de Pablo, J. (2013). *Status of modelling of migration/retention processes of fission products in the spent fuel structure*.
- De Pahissa, M. H., & CNEA. (n.d.). Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo. *Julio/Diciembre 2007*.
- ENRESA. (n.d.). *El Almacén Temporal Centralizado (ATC)*. <http://www.enresa.es/esp/inicio/actividades-y-proyectos/atc>
- Espriu-Gascon, A. (2020). Contribution of phases segregated from the UO₂ matrix to the release of radionuclides from spent nuclear fuel and duration of the Instant Release Fraction (IRF). *Journal of Nuclear Materials*, 532. <http://mendeley.csuc.cat/fitxers/cfd03b1fb7f60fa14af576ecfde0f4a3>
- Espriu-Gascon, A. (2017). *Study of near field processes involved in the oxidative dissolution of the spent nuclear fuel and radionuclides release*. <http://mendeley.csuc.cat/fitxers/51196565f90793a66e10584bfdd147c2>
- Foro Nuclear. (2019). *Resultados nucleares 2019*. <https://www.foronuclear.org/resultados2019/>
- Giménez, J., de Pablo, J., Casas, I., Quiñones, J., Cobos, J., & Díaz Arocas, P. (2003). *Descripción del Residuo (Combustible Nuclear Gastado)*.
- Glosario energía nuclear - Quemado, grado de*. (n.d.). Retrieved May 25, 2020, from <https://www.foronuclear.org/es/energia-nuclear/glosario/137-quemado-grado-de>
- González-Robles, E., Serrano-Purroy, D., Sureda, R., Casas, I., & De Pablo, J. (2015). Dissolution experiments of commercial PWR (52 MWd/kgU) and BWR (53 MWd/kgU) spent nuclear fuel clad segments in bicarbonate water under oxidizing conditions. Experimental determination of matrix and instant release fraction. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.05.012>
- Gonzalez-Robles, E. (2011). *Study of Radionuclide Release in commercial UO₂ Spent Nuclear Fuels: Effect of Burn-up and High Burn-up Structure*.

- Ha, Y. K., Kim, J. G., Park, Y. S., Park, S. D., & Song, K. (2011). Behaviors of molybdenum in UO₂ fuel matrix. *Nuclear Engineering and Technology*, 43(3), 309–316. <https://doi.org/10.5516/NET.2011.43.3.309>
- Hall, D. S., & Keech, P. G. (2017). An overview of the Canadian corrosion program for the long-term management of nuclear waste. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 52(April), 2–5. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2016.1275419>
- Johnson, L., Ferry, C., Poinssot, C., & Lovera, P. (2005). Spent fuel radionuclide source-term model for assessing spent fuel performance in geological disposal. Part I: Assessment of the instant release fraction. *Journal of Nuclear Materials*, 346(1), 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.071>
- Kienzler, B., Metz, V., & Valls, A. (2014). *Final Workshop Proceedings of the Collaborative Project „Fast / Instant Release of Safety Relevant Radionuclides from Spent Nuclear Fuel “* (Issue September).
- Kleykamp, H. (1985). The chemical state of the fission products in oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 131(2–3), 221–246.
- Matzke, H., Blank, H., Coquerelle, M., Lassmann, K., Ray, I. L. ., Ronchi, C., & Walker, C. . (1989). Oxide fuel transients. *Journal of Nuclear Materials*, 166, 165–178.
- Rondinella, V. V., & Wiss, T. (2010). The high burn-up structure in nuclear fuel. *Materials Today*, 13(12), 24–32. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70221-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70221-2)
- Serrano-Purroy, D., Clarens, F., González-Robles, E., Glatz, J. P., Wegen, D. H., de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., & Martínez-Esparza, A. (2012). Instant release fraction and matrix release of high burn-up UO₂ spent nuclear fuel: Effect of high burn-up structure and leaching solution composition. *Journal of Nuclear Materials*, 427(1–3), 249–258. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2012.04.036>
- Serrano, J. A., Glatz, J. P., Toscano, E. H., Barrero, J., & Papaioannou, D. (2001). Influence of low-temperature air oxidation on the dissolution behaviour of high burn-up LWR spent fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 294(3), 339–343. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00417-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00417-2)
- Sureda Pastor, R. M. (2012). Disolución del combustible nuclear gastado en un almacenamiento geológico profundo: efecto de los productos radiolíticos y de formación de fases secundarias. *TDX (Tesis Doctorals En Xarxa)*. <http://www.tdx.cat/handle/10803/96771>

Anexo A

A1. Fotografías SEM

En las Ilustraciones A1, A2 y A3 se muestran tres fotografías realizadas mediante un microscopio SEM de las muestras 42BWR Core, Out y 52PWR Out.



Ilustración A1. Fotografía SEM de la muestra 42BWR Core con escala 200 μm y aumento x100

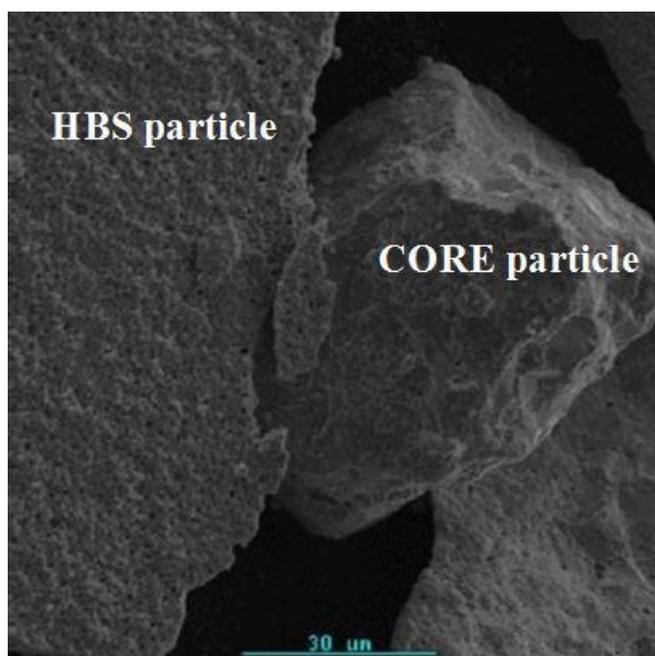


Ilustración A2. Fotografía SEM de la muestra 42BWR OUT en escala 30 μm y aumento x1000.

En la Ilustración A2 se pueden ver dos morfologías diferentes: una que corresponde a la región HBS y otra a la región Core.

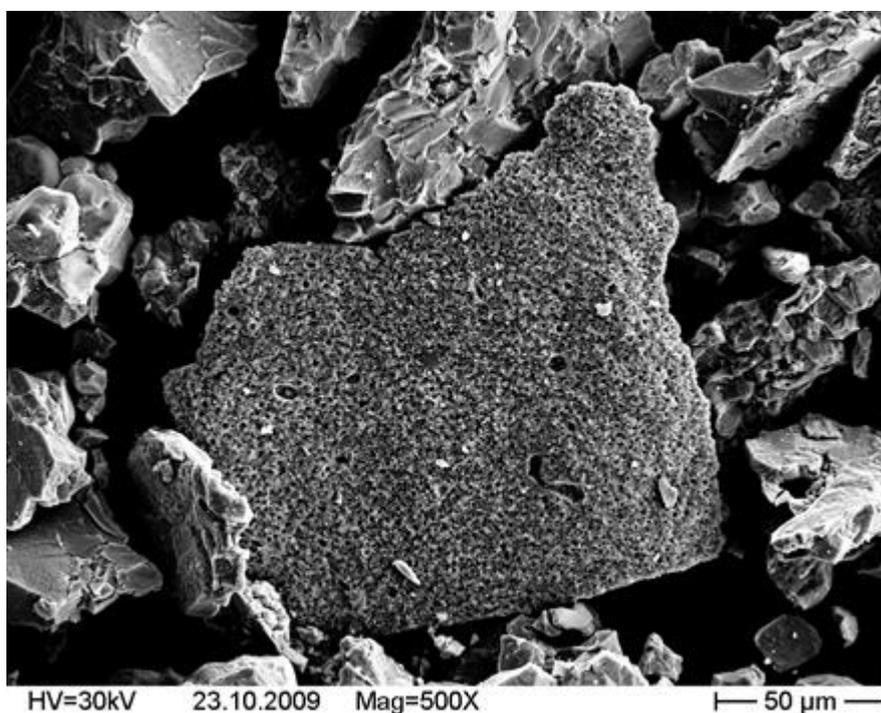


Ilustración A3. Fotografía SEM de la muestra 52PWR Out en escala 50 µm y aumento x500

A2. Fotografías muestras Pellet

En este apartado se pueden ver las fotografías de las tres muestras HBU Pellet lixiviadas con aguas de cemento.

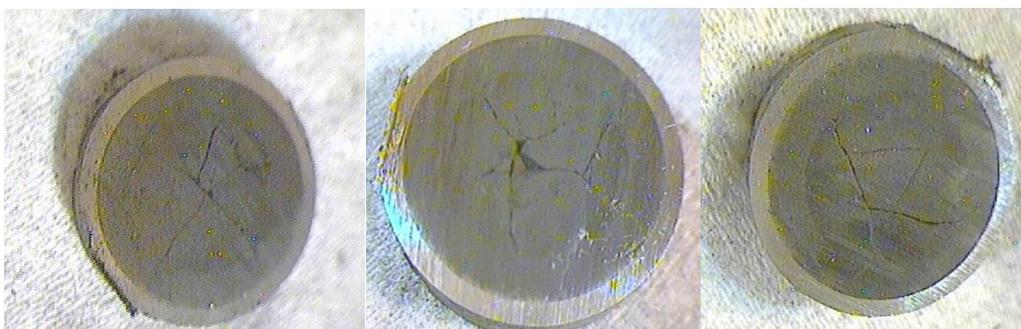


Ilustración A4. Muestra 60Ca (derecha), muestra 60HpH (medio) y muestra 60Si (izquierda)

Anexo B

B1. Valores experimentales 42BWR

Tabla B1. Valores experimentales 42BWR Core

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.86	1.41E-06	1.48E-08	1.63E-08	1.29E-08
1.98	1.53E-06	2.15E-08	2.32E-08	1.29E-08
2.87	2.08E-06	2.93E-08	3.16E-08	1.73E-08
5.84	2.68E-06	3.71E-08	4.02E-08	2.32E-08
7.97	2.93E-06	3.96E-08	4.30E-08	2.32E-08
9.79	4.32E-06	5.29E-08	5.70E-08	3.69E-08
14.81	6.66E-06	7.16E-08	7.58E-08	6.22E-08
28.81	1.15E-05	1.11E-07	1.23E-07	1.27E-07
79.94	1.17E-05	1.14E-07	1.30E-07	1.33E-07
114.93	1.23E-05	1.18E-07	1.36E-07	1.43E-07

Tabla B2. Valores experimentales 42BWR Pellet

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.08	1.00E-07	1.31E-08	5.33E-09	1.56E-09
0.25	1.05E-07	2.14E-08	1.03E-08	1.75E-09
1.25	1.32E-07	2.80E-08	1.72E-08	2.13E-09
4.25	1.67E-07	3.20E-08	2.20E-08	2.57E-09
8.25	1.93E-07	4.55E-08	3.12E-08	2.97E-09
21.25	2.95E-07	5.55E-08	4.72E-08	3.47E-09
49.25	4.56E-07	6.18E-08	5.93E-08	4.25E-09
83.25	4.92E-07	7.08E-08	7.46E-08	5.11E-09
162.25	5.28E-07	8.22E-08	9.28E-08	5.74E-09
190.25	5.55E-07	9.30E-08	1.10E-07	6.79E-09

Tabla B3. Valores inventario normalizado 42BWR

	IN	PELLET	THEORETICAL
U	844484.62	770933.35	833453.19
Cs	2727.24	2609.16	2663.00
Mo	3757.82	3663.64	3773.68
Pu	10320.13	10381.99	8695.06

B2. Valores experimentales HBU

Tabla B4. Valores experimentales HBU BIC Core

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.87	1.41e-05	2.93e-07	2.52e-07	6.67e-08
2.81	2.17e-05	3.54e-07	4.24e-07	1.50e-07
2.86	2.42e-05	3.74e-07	4.46e-07	1.81e-07
3.09	2.39e-05	3.73e-07	4.54e-07	1.77e-07
6.84	2.36e-05	3.72e-07	4.75e-07	1.69e-07
16.84	2.45e-05	3.89e-07	5.11e-07	1.77e-07
29.85	2.43e-05	4.13e-07	5.40e-07	1.74e-07
35.06	2.55e-05	4.28e-07	5.58e-07	1.80e-07
45.08	2.17e-05	4.39e-07	5.72e-07	1.77e-07
59.84	2.61e-05	4.63e-07	5.82e-07	1.83e-07
69.86	2.86e-05	4.84e-07	5.94e-07	2.02e-07
78.03	3.03e-05	5.16e-07	6.22e-07	2.42e-07
91.84	3.03e-05	5.20e-07	6.26e-07	2.30e-07
108.85	3.20e-05	5.55e-07	6.65e-07	2.67e-07
273.84	3.09e-05	6.11e-07	7.39e-07	2.17e-07
317.83	3.10e-05	6.61e-07	7.95e-07	2.05e-07

Tabla B5. Valores experimentales HBU BIC Out

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.87	4.14e-06	3.56e-07	1.10e-07	2.08e-08
2.81	5.98e-06	3.94e-07	1.95e-07	3.51e-08
2.87	6.87e-06	4.04e-07	2.08e-07	4.90e-08
3.09	6.50e-06	4.00e-07	2.08e-07	4.16e-08
3.82	6.90e-06	4.08e-07	2.23e-07	5.16e-08
4.04	7.04e-06	4.09e-07	2.27e-07	5.74e-08
9.07	7.24e-06	4.17e-07	2.53e-07	5.38e-08
16.84	7.93e-06	4.27e-07	2.82e-07	6.56e-08
20.92	8.06e-06	4.27e-07	2.85e-07	6.55e-08
24.86	8.16e-06	4.33e-07	2.99e-07	7.14e-08
29.85	8.42e-06	4.36e-07	3.08e-07	7.85e-08
44.90	8.19e-06	4.39e-07	3.14e-07	7.12e-08
69.89	7.10e-06	4.34e-07	3.14e-07	5.42e-08

Tabla B6. Valores experimentales HBU BIC Pellet

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.03	2.95e-07	1.95e-06	7.16e-09	2.86e-09
0.78	6.13e-07	8.16e-06	4.59e-08	6.63e-09
1.08	7.26e-07	8.85e-06	5.14e-08	8.15e-09
1.11	8.31e-07	8.91e-06	5.25e-08	1.02e-08
1.80	8.85e-07	9.53e-06	5.62e-08	1.11e-08
2.82	9.02e-07	9.61e-06	5.70e-08	1.24e-08
3.79	1.32e-06	1.10e-05	6.84e-08	2.40e-08
6.82	1.32e-06	1.03e-05	6.45e-08	2.62e-08
10.82	1.45e-06	1.03e-05	6.58e-08	2.78e-08
21.80	1.47e-06	1.04e-05	6.84e-08	2.92e-08
23.80	1.84e-06	1.04e-05	7.05e-08	3.99e-08
113.06	1.39e-06	1.06e-05	7.26e-08	3.09e-08
241.84	1.77e-06	1.08e-05	8.61e-08	3.66e-08

Tabla B7. Valores experimentales HBU AC 60Ca

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.06	3.15e-07	8.59e-07	4.91e-08	2.28e-10
0.23	3.63e-07	1.25e-06	1.15e-07	3.65e-10
1.09	3.94e-07	1.42e-06	4.05e-07	6.06e-10
4.08	4.18e-07	1.49e-06	8.84e-07	7.77e-10
9.08	4.35e-07	1.54e-06	1.25e-06	2.49e-09
16.07	4.50e-07	1.63e-06	1.47e-06	4.26e-09
31.22	4.69e-07	1.80e-06	1.72e-06	6.24e-09
60.10	4.97e-07	2.06e-06	2.08e-06	9.13e-09

Tabla B8. Valores experimentales HBU AC 60HpH

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.06	3.61e-07	1.14e-06	4.88e-08	2.32e-10
0.23	4.49e-07	1.84e-06	1.07e-07	3.71e-10
1.09	5.38e-07	2.22e-06	4.12e-07	6.12e-10
4.07	6.38e-07	2.39e-06	1.14e-06	7.86e-10
9.06	7.53e-07	2.48e-06	1.79e-06	2.52e-09
16.07	8.64e-07	2.61e-06	2.26e-06	4.31e-09
31.21	1.05e-06	2.86e-06	2.72e-06	6.29e-09
60.08	1.36e-06	3.27e-06	3.30e-06	9.22e-09

Tabla B9. Valores experimentales HBU AC 60Si

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.06	1.39e-07	7.79e-07	3.34e-08	1.62e-10
0.23	1.55e-07	1.10e-06	7.54e-08	2.49e-10
1.09	1.67e-07	1.36e-06	1.82e-07	4.43e-10
4.07	1.82e-07	1.57e-06	4.85e-07	5.89e-10
9.08	1.91e-07	1.66e-06	8.42e-07	2.15e-09
16.08	2.03e-07	1.74e-06	1.18e-06	3.85e-09
31.22	2.18e-07	1.85e-06	1.60e-06	5.69e-09
60.10	2.40e-07	2.06e-06	2.02e-06	8.32e-09
120.22	2.89e-07	2.46e-06	2.60e-06	1.09e-08

Tabla B10. Valores inventario HBU

	CORE	OUT	PELLET	60CA	60HPH	60SI
U	777000.00	771000.00	815382.55	822434.51	822434.51	822434.51
Cs	3800.00	4800.00	3940.28	3494.10	3494.10	3494.10
Mo	5900.00	8000.00	5329.52	4264.42	4264.42	4264.42
Pu	8500.00	10700.00	10331.12	10379.11	10379.11	10379.11

B3. Valores experimentales 52PWR

Tabla B12. Valores experimentales 52PWR Out

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)
0.056	1.43e-06	4.53e-07	2.90e-08
0.139	2.11e-06	6.88e-08	4.23e-08
0.208	1.19e-05	1.81e-07	1.80e-07
1.021	1.23e-05	1.92e-07	1.88e-07
1.177	1.28e-05	2.00e-07	1.89e-07
2.003	1.33e-05	2.10e-07	1.89e-07
2.188	1.44e-05	2.26e-07	1.99e-07
3.167	1.69e-05	2.55e-07	2.39e-07
4.083	1.75e-05	2.65e-07	2.51e-07
7.000	1.77e-05	2.76e-07	2.64e-07
11.000	1.99e-05	3.07e-07	2.99e-07

Tabla B11. Valores inventario 52PWR Out

OUT	
U	837110.34
Cs	4678.89
Mo	5162.13

18.000	2.03e-05	3.24e-07	3.14e-07
31.000	2.44e-05	3.84e-07	3.73e-07
84.979	2.49e-05	4.59e-07	4.30e-07
121.000	2.50e-05	5.16e-07	4.67e-07

B4. Valores experimentales 53BWR

Tabla B14. Valores experimentales 53BWR Out

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)
0.056	8.19e-07	4.94e-08	4.13e-08
0.139	7.03e-06	1.08e-07	1.40e-07
0.208	8.58e-06	1.28e-07	1.70e-07
1.021	1.05e-05	1.48e-07	1.88e-07
1.177	2.42e-05	2.71e-07	3.66e-07
2.003	2.48e-05	2.80e-07	3.66e-07
2.188	2.80e-05	3.08e-07	4.03e-07
3.167	5.13e-05	4.90e-07	7.16e-07
4.083	5.16e-05	4.94e-07	7.23e-07
7.000	5.20e-05	5.01e-07	7.36e-07
11.000	5.24e-05	5.08e-07	7.47e-07
18.000	5.59e-05	5.41e-07	7.95e-07
31.000	5.65e-05	5.52e-07	8.00e-07
84.979	5.67e-05	6.13e-07	8.94e-07
121.000	5.72e-05	6.49e-07	9.53e-07

Tabla B13. Valores inventario 53BWR Out

OUT	
U	793281.35
Cs	3203.55
Mo	4610.45

B4. Valores experimentales 54BWR

Tabla B16. Valores experimentales 45BWR Pellet

Time (days)	U (moles)	Cs (moles)	Mo (moles)	Pu (moles)
0.08	2.93e-08	1.94e-08	5.39e-09	1.83e-10
0.25	7.00e-08	3.99e-08	8.21e-09	2.56e-10
1.25	1.74e-07	8.49e-08	1.07e-08	4.27e-10
4.25	2.83e-07	9.93e-08	1.30e-08	5.79e-10
8.25	4.86e-07	1.33e-07	1.90e-08	8.61e-10
21.25	7.19e-07	1.80e-07	2.68e-08	1.21e-09
49.25	8.28e-07	2.05e-07	3.92e-08	1.78e-09
83.25	8.94e-07	2.50e-07	5.49e-08	2.68e-09
162.25	1.02e-06	2.81e-07	7.28e-08	3.24e-09
190.25	1.06e-06	2.91e-07	8.16e-08	3.70e-09

Tabla B15. Valores inventario 54BWR Pellet

PELLET	
U	822434.51
Cs	3494.10
Mo	4264.42
Pu	10379.11

