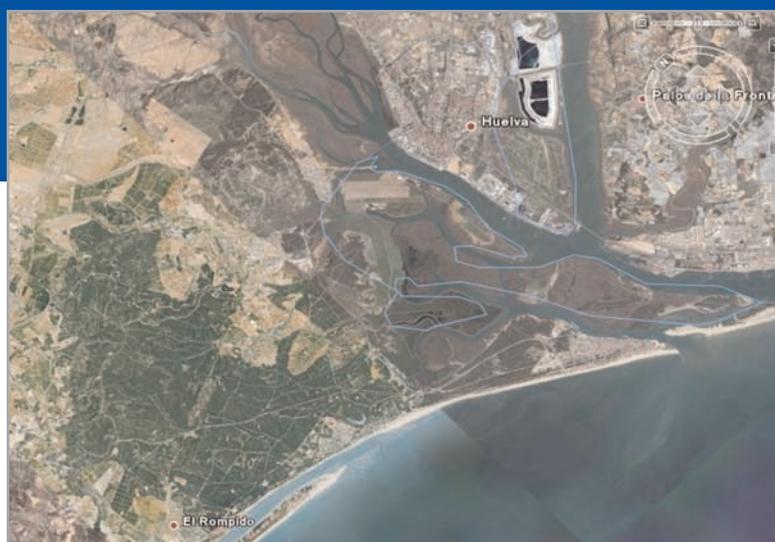


Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España

Industrias de dióxido de titanio

CSN



Colección
Informes Técnicos
26.2010

Estudio y evaluación del impacto
radiológico producido por las
actividades de diversas
industrias no nucleares del sur
de España

Industrias de dióxido de titanio

Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España

Industrias de dióxido de titanio

Autores: Universidad de Sevilla
(Física Nuclear Aplicada)

Rafael García-Tenorio
(co-director)

Guillermo Manjón

José María Abril

Santiago Hurtado

María Villa

Juan Mantero

Universidad de Huelva
Física de las Radiaciones y
Medio Ambiente

Juan Pedro Bolívar
(co-director)

Federico Vaca

Enrique Gutiérrez San Miguel

Juan Luis Aguado

José Luis Más

Manuel Gázquez

Consejo de Seguridad Nuclear
José Luis Martín Matarranz (supervisión)

Colección
Informes Técnicos
26.2010



Colección Informes Técnicos
Referencia INT-04-22

© Copyright 2010, Consejo de Seguridad Nuclear

Edita y distribuye:
Consejo de Seguridad Nuclear
Pedro Justo Dorado Dellmans, 11
28040 - Madrid-España
www.csn.es
peticiones@csn.es

Maquetación: Pilar Guzmán
Impresión: Elecé Industria Gráfica, S.L.

Depósito legal: M-52289-2010

Impreso en papel



Desde hace aproximadamente 40 años, en las proximidades de la ciudad de Huelva se localiza un gran complejo de industria química básica que incluye, entre otras, una fábrica (inaugurada en 1976) dedicada a la producción de pigmentos de dióxido de titanio a partir del tratamiento de un mineral denominado ilmenita. El pigmento de dióxido de titanio tiene numerosas aplicaciones (McNulty, 2008) aunque el producido en la fábrica de Huelva es utilizado fundamentalmente para la pigmentación de plásticos

El proceso de producción de dióxido de titanio en la fábrica de Huelva se basa en un primer ataque de la ilmenita con ácido sulfúrico, y en la posterior separación del titanio puesto en disolución mediante un proceso de hidrólisis: En dicho proceso de producción, y adicionalmente al dióxido de titanio, se generan una serie de coproductos y residuos que son valorizados y/o gestionados. En la fábrica de Huelva se procesan anualmente aproximadamente unas ciento cincuenta mil toneladas de ilmenita para la producción de unas setenta mil toneladas de pigmentos de dióxido de titanio.

Las industrias de producción de dióxido de titanio, son un ejemplo típico de industrias denominadas NORM (acrónimo de Naturally Occurring Radioactive Material) (IAEA, 2007). Las industrias NORM se caracterizan por, o bien utilizar materia prima que presenta la particularidad de contener concentraciones elevadas de radionucleidos naturales o bien, debido a las características de su proceso de producción, por generar productos comerciales y/o subproductos o residuos enriquecidos en los mencionados radionucleidos. En estas industrias, y atendiendo al Real Decreto 783/2001 sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes actualmente vigente en nuestro país (título VII), se deben realizar los estudios necesarios a fin de determinar si existe un incremento significativo de la exposición recibida por los trabajadores o los miembros del público que no pueda considerarse despreciable desde el punto de vista de la protección radiológica. A la vista de los resultados obtenidos en dichos estudios, el Consejo de Seguridad Nuclear, como organismo regulador, definirá las actividades laborales que deben ser objeto

de especial atención y estar sujetas a control, y establecerá, cuando sea necesario, las medidas correctoras destinadas a reducir las exposiciones y la aplicación de medidas de protección radiológica.

La ilmenita utilizada como materia prima en la fábrica de producción de dióxido de titanio en Huelva es importada y puede tener un variado origen (Australia, Malasia...). Esta ilmenita contiene concentraciones de actividad en torno a 1×10^2 Bq/kg de ^{238}U y $3\text{-}4 \times 10^2$ Bq/kg de ^{232}Th , en ambos casos en equilibrio secular con todos sus descendientes. Estas concentraciones son claramente superiores a los valores típicos encontrados en suelos de nuestro país, lo que convierte a la industria de producción de dióxido de titanio en una de las actividades laborales españolas, en las que deben realizarse los estudios indicados en el mencionado título VII del Real Decreto sobre Protección Sanitaria contra las Radiaciones Ionizantes.

Por otra parte, en el proceso de producción utilizado en la fábrica onubense, el contenido radiactivo originalmente presente en la ilmenita utilizada como materia prima, experimenta un fraccionamiento selectivo. En este sentido, la gran mayoría de los isótopos de uranio y torio experimentan su disolución en el proceso de digestión de la ilmenita, acompañando a la solución de la que posteriormente se precipita y aísla el

dióxido de titanio, mientras que por el contrario el 90% o más de los isótopos de radio, ^{226}Ra y ^{228}Ra (presentes originalmente en la ilmenita en equilibrio secular con sus progenitores ^{238}U y ^{232}Th , respectivamente) terminan asociados al material inatacado en el proceso inicial de digestión con ácido sulfúrico. Este material inatacado es gestionado como residuo (Mantero, 2008). Se pueden encontrar concentraciones de ^{228}Ra de hasta 2×10^3 Bq/kg en el mencionado material inatacado (McNulty, 2008).

Por tanto, y atendiendo a los contenidos radiactivos naturales presentes en la materia prima y en los coproductos y residuos generados, ha sido necesario realizar los estudios pertinentes para evaluar si existe un incremento significativo de la exposición de los trabajadores o del público que no pueda considerarse despreciable tanto en el interior de las plantas donde se realiza el proceso de producción, como en la gestión de los coproductos y residuos. Se recogen en esta memoria los estudios indicados anteriormente, y la evaluación correspondiente, a la luz del título VII del Real Decreto sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes. Adicionalmente, se ha realizado una evaluación sobre el impacto radiológico ambiental ocasionado por la actividad laboral bajo consideración, que también será detallada y discutida en la parte final de esta memoria.

Sumario

Introducción	5
Resumen del proyecto	9
Análisis radiométrico de muestras colectadas en el proceso industrial	11
Balance radiactivo en el interior de la fábrica	31
Evaluación radiológica en el interior de la fábrica.	35
Diagnóstico de las actividades realizadas en el interior de la fábrica	45
Evaluación radiológica asociada a la gestión de residuos. Diagnóstico de las actividades asociadas a la gestión de residuos	49
Impacto radiológico y diagnóstico ambiental en la ría de Huelva	53
Conclusiones	55
Referencias bibliográficas	57
Anexos	59
I. La industria de dióxido de titanio en Huelva. Descripción detallada del proceso industrial	60
II. Desarrollos metodológicos	64
III. Diagrama detallado del proceso de producción de pigmentos de TiO ₂	69

Las normas básicas de protección radiológica de la Unión Europea, fueron revisadas mediante la Directiva 96/29/Euratom, aprobada el 13 de mayo de 1996. Dentro de las modificaciones más importantes introducidas, se encuentra la extensión del ámbito de aplicación a actividades profesionales que impliquen una exposición a fuentes naturales de radiación. Este aspecto se encuentra desarrollado en el título VII, Incremento significativo de la exposición debida a fuentes naturales de radiación. El contenido de la Directiva 96/29/Euratom, se incorporó a la legislación española en el Reglamento de Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes (Real Decreto 783/2001, de 6 de julio). El aspecto de exposición de los trabajadores a las fuentes naturales de radiación, está recogido en el Reglamento en su título VII, Fuentes naturales de radiación.

Con objeto de desarrollar en nuestro país los requerimientos de este título VII e identificar aquéllos puestos de trabajo donde los trabajadores pudieran estar expuestos a unos niveles de radiación significativos, el CSN lanzó un plan de actuación para el control de la exposición a las fuentes naturales de radiación que fue aprobado por el pleno en su reunión de 17 de noviembre de 2001. Este plan considera básicamente dos aspectos generales, la identificación de lugares de trabajo donde pueda existir un riesgo incrementado de exposición y el desarrollo de normativa.

En este marco y dentro de un proyecto de I+D financiado por el Consejo de Seguridad Nuclear, titulado *Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España*. Los grupos de investigación de Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Sevilla y Física de las Radiaciones y Medio Ambiente de la Universidad de Huelva, han llevado a cabo el estudio de dos industrias una de producción de ácido fosfórico y fertilizantes y otra dedicada a la producción de dióxido de titanio.

En el Suroeste de España (Huelva), y entre una gran variedad de industrias químicas, se localiza una dedicada a la producción de ácido fosfórico y otra dedicada

a la producción de dióxido de titanio. En estas industrias se utilizan enormes cantidades de materias primas (fosforita para la producción de P_2O_5 , ilmenita para la producción de TiO_2) que presentan en ambos casos la particularidad de presentar elevadas concentraciones de actividad de radionucleidos naturales. Por ello, en los procesos de producción de estas industrias se ponen en juego actividades muy elevadas de radiactividad natural.

En este proyecto se ha pretendido fundamentalmente evaluar el impacto radiológico producido por las actividades de estas industrias (tanto ocupacional como al público que desarrolla sus actividades en su entorno). Los resultados obtenidos han sido analizados a la luz del título VII del Reglamento sobre Protección Sanitaria contra Radiaciones Ionizantes, (RPSRI), con lo que se pretende dotar a estas industrias de los elementos imprescindibles para, si es necesario, adecuar sus actividades a la citada normativa, tanto desde el punto de vista ocupacional como ambiental. Se ha pretendido además que el desarrollo de este proyecto, contrastado en dos tipos de industrias susceptibles de verse afectadas por la normativa ya citada, pueda servir en nuestro

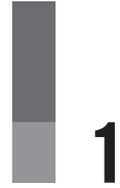
país como experiencia piloto para su posterior aplicación en otras actividades industriales análogas.

El informe final de este proyecto ha sido dividido en dos partes independientes. Esta memoria se centra en la evaluación realizada en relación con la industria dedicada a la producción de dióxido de titanio.

Vista exterior de la fábrica de producción de pigmentos de dióxido de titanio (Huelva)



ANÁLISIS RADIOMÉTRICO DE MUESTRAS
COLECTADAS EN EL PROCESO INDUSTRIAL



Con la inestimable colaboración de los gestores de la industria Tioxide Europe, S.L., se ha realizado un estudio exhaustivo del proceso industrial de producción de pigmentos de dióxido de titanio en su fábrica del polo químico de Huelva (ver figura 1.1). Este estudio ha servido de base para la colección y análisis de un elevado número de muestras del proceso industrial, centrándonos en la determinación de isótopos de uranio, isótopos de torio, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po y diversos emisores gamma. El número de muestras recogidas a través de, fundamentalmente, dos muestreos realizados en 2006 y 2007 supera el centenar.

Con dicho estudio, se pretendía en primer lugar tener un conocimiento exhaustivo sobre el contenido radiactivo de la materia prima, producto final y subproductos o residuos generados en el proceso, y adicionalmente obtener una información (muy útil posteriormente para la evaluación radiológica) sobre la ruta o camino seguido por los diversos radionucleidos naturales a lo largo de todo el proceso.

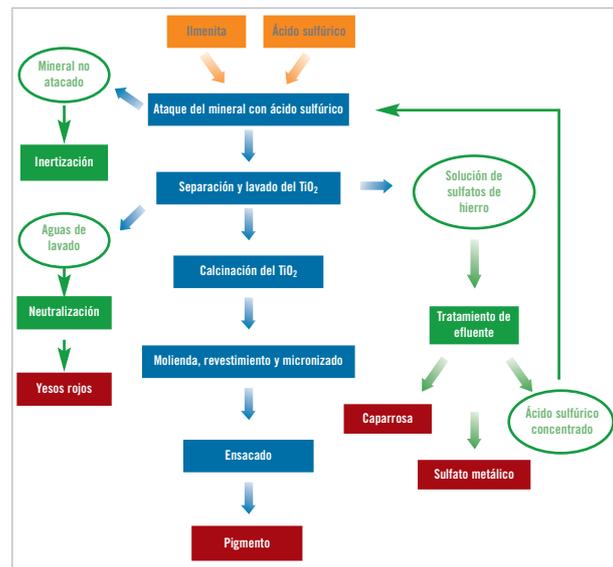
Figura 1.1. Fotografía aérea de la ría de Huelva en la que se resalta la localización de la planta de producción de pigmentos de dióxido de titanio estudiada



Una descripción esquemática del proceso industrial aplicado en Tioxide Europe, S.L. para la producción de pigmentos de dióxido de titanio se muestra en la figura 1.2. Este proceso utiliza como materia prima ilmenita (mineral natural con altas concentraciones de titanio), produce el dióxido de titanio a través de la denominada *vía sulfato* (al tratar el mineral con ácido

sulfúrico), y se puede dividir en un total de cuatro etapas diferentes, atendiendo a sus implicaciones radiológicas:

Figura 1.2. Esquema simplificado del proceso de producción de pigmentos de dióxido de titanio utilizado en la fábrica Tioxide Europe, S.L., Huelva



- Etapa 1: el proceso de producción comienza haciendo reaccionar la materia prima (ilmenita) con ácido sulfúrico concentrado, formándose una disolución de sulfatos de titanio y hierro. En este proceso parte del mineral no es atacado y se separa de la solución mediante decantación y filtración, constituyendo un residuo que se gestiona por empresas especializadas mediante un proceso de inertización (lodos inatacados).
- Etapa 2: a partir del licor formado en la etapa anterior, se procede a la precipitación del dióxido de titanio de forma amorfa mediante un proceso de insolubilización. La solución que queda tras insolubilizar el TiO_2 contiene el sulfato de hierro y el exceso de ácido sulfúrico usado en el ataque de la ilmenita y de ella se separan, por una parte, las sales de hierro primero mediante cristalización y después mediante concentración y maduración, mientras que por otra parte se recupera el ácido sulfúrico con una concentración del 80% mediante

evaporación de manera que sea posible su reciclado en el proceso. La sal de hierro formada en el proceso de cristalización recibe el nombre de caparrosa (sulfato ferroso heptahidratado) y la formada en el proceso de concentración sulfato ferroso monohidrato.

- Etapa 3: el TiO_2 separado previamente mediante precipitación en forma amorfa, es sometido a lixiviación y lavado con agua con la finalidad de eliminar las impurezas de hierro remanentes y posteriormente, tras su filtrado, se procede a su calcinación en hornos para conferirle al dióxido de titanio precipitado una forma cristalina. Las aguas procedentes de la operación de lavado, que presentan una acidez residual, se someten a un proceso de neutralización

con cal apagada, obteniéndose de esa forma un precipitado de yeso de color rojizo (yesos rojos). Las aguas remanentes del proceso de neutralización son vertidas de forma controlada, a través de un emisario, al canal del Padre Santo (confluencia de las desembocaduras del río Tinto y el Odiel).

- Etapa 4: la pulpa de TiO_2 , una vez calcinada, es sometida finalmente a una serie consecutiva de procesos: molienda, revestimiento y micronizado, hasta la consecución del producto comercial. No entraremos en la descripción en detalle de esta etapa, pues tal y como mostraremos a lo largo de este informe, la pulpa de TiO_2 una vez precipitada, lixiviada y lavada presenta un contenido prácticamente nulo en elementos radiactivos.

Figura 1.3. Vista parcial de la fábrica Tioxide Europe, S.L. Se han señalado las plantas donde se desarrolla el proceso de precipitación, lixiviación y lavado de la pulpa de TiO_2 , la zona de calcinación y la zona de preparación del producto final (micronizado y revestimiento)



Como etapa introductoria, se procedió a estudiar el contenido radiactivo en muestras correspondientes a la materia prima, los coproductos y los residuos formados en el proceso industrial aplicado por Tioxide Europe, S.L. Así, en diferentes alícuotas de ilmenita, lodos inatacados, caparrosa, sulfato ferroso monohi-

drato y yesos rojos se determinaron las concentraciones (en Bq/kg) de isótopos de uranio e isótopos de torio por espectrometría alfa de alta resolución (Mantero *et al.*, 2008) así como los isótopos de radio por espectrometría gamma (Pérez-Moreno *et al.*, 2001). Los resultados obtenidos en estos análisis se recogen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Actividades másicas (Bq/kg) de isótopos de U, Th y Ra determinados en la materia prima, coproductos y residuos producidos/generados en Tioxide Huelva

Ilmenita					
	²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th
ILM-1	118,5 ± 5,5	135,7 ± 6,4	93 ± 7	296 ± 20	306 ± 21
ILM-2	119,8 ± 5,6	154,9 ± 6,6	69 ± 6	260 ± 21	250 ± 21
ILM-3	108,2 ± 5,5	130,9 ± 6,2	79 ± 6	260 ± 23	252 ± 21
ILM-4	121,8 ± 5,8	146,5 ± 6,5	91 ± 6	325 ± 22	306 ± 21
ILM-5	123,5 ± 5,0	124,7 ± 5,0	96 ± 4	365 ± 31	375 ± 30

Lodos inatacados						
	²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	²²⁸ Th
LOD-1	286,3 ± 9,5	296,3 ± 9,7	914 ± 52	443,7 ± 24,5	2.689 ± 167	802 ± 40
LOD-2	230,1 ± 10,2	267,5 ± 11,4	831 ± 45	339,1 ± 23,2	2.472 ± 153	716 ± 36
LOD-3	139,8 ± 16,5	166,9 ± 18,6	820 ± 47	317,0 ± 31,3	2.575 ± 151	670 ± 36
LOD-4	164,5 ± 12,2	214,7 ± 16,7	766 ± 45	366,8 ± 30,4	2.440 ± 150	677 ± 34
LOD-5	238,0 ± 10,3	251,7 ± 10,7	744 ± 44	299,1 ± 27,0	2.472 ± 150	656 ± 34

Sulfato monohidrato							
	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	²²⁸ Th
MON-1	51,4 ± 2,1	74,9 ± 2,8	99,5 ± 3,6	7,9 ± 0,7	311,8 ± 10,5	32,6 ± 2,9	320,6 ± 23,8
MON-2	58,2 ± 2,5	80,5 ± 3,1	117,7 ± 4,7	10,6 ± 0,8	382,0 ± 14,2	50,0 ± 3,7	423,8 ± 28,4
MON-3	55,6 ± 2,0	77,1 ± 2,6	116,6 ± 4,9	7,8 ± 0,8	371,7 ± 14,5	42,6 ± 3,7	386,9 ± 28,7
MON-4	55,0 ± 1,2	76,1 ± 1,6	133,7 ± 5,1	10,0 ± 0,9	418,7 ± 15,0	43,8 ± 3,2	459,8 ± 28,1
MON-5	45,1 ± 1,0	66,6 ± 1,4	99,8 ± 3,9	9,1 ± 1,2	340,6 ± 12,4	47,3 ± 2,9	363,1 ± 19,3

Caparrosa						
	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁸ Th
CAP-1	1,12 ± 0,17	1,68 ± 0,21	5,0 ± 0,3	N.D.	1,4 ± 0,3	9,8 ± 1,2
CAP-2	0,66 ± 0,11	1,12 ± 0,14	4,3 ± 0,2	N.D.	2,0 ± 0,4	8,2 ± 1,4
CAP-3	0,68 ± 0,07	0,76 ± 0,07	4,5 ± 0,3	N.D.	2,6 ± 0,4	8,3 ± 3,5
CAP-4	1,14 ± 0,17	1,63 ± 0,20	4,6 ± 0,2	N.D.	3,0 ± 0,8	9,2 ± 1,2
CAP-5	0,92 ± 0,15	0,92 ± 0,14	4,1 ± 0,3	N.D.	2,6 ± 1,2	7,2 ± 4,4

Tabla 1.1. Actividades másicas (Bq/kg) de isótopos de U, Th y Ra determinados en la materia prima, coproductos y residuos producidos/generados en Tioxide Huelva (*continuación*)

Yesos rojos							
	^{238}U	^{234}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{232}Th	^{228}Ra	^{228}Th
YES-1	17,9 ± 0,8	24,3 ± 1,0	41,4 ± 2,4	21 ± 2	126,2 ± 6,1	106 ± 8	125 ± 9
YES-2	17,1 ± 0,8	24,1 ± 1,0	41,0 ± 1,4	12 ± 1	116,7 ± 3,6	87 ± 6	122 ± 17
YES-3	17,8 ± 0,8	24,8 ± 1,1	35,5 ± 3,3	12 ± 3	116,4 ± 8,6	84 ± 6	100 ± 8
YES-4	19,7 ± 1,2	26,9 ± 1,5	54,5 ± 1,8	13 ± 2	158,7 ± 4,8	86 ± 7	146 ± 15
YES-5	20,7 ± 0,8	25,2 ± 0,9	40,9 ± 1,5	14 ± 1	119,5 ± 3,9	93 ± 8	126 ± 10

Para una correcta interpretación de los resultados mostrados en la tabla 1.1 es necesario tener en cuenta:

- Que en Hutsman Tioxide Huelva se procesan anualmente 150.000 toneladas de ilmenita que generan unas 18.000 toneladas de lodos inatacados (en peso seco).
- Se producen también anualmente 170.000 toneladas de caparrosa, 120.000 toneladas de sulfato ferroso monohidrato y 85.000 toneladas de yesos rojos.
- Se producen unas 70.000 toneladas de TiO_2 .

Efectivamente, esta última información junto con los resultados mostrados en la tabla 1, nos permite afirmar que:

- a) La mayor proporción de los isótopos de radio originalmente presentes en el mineral no experimentan su solubilización en el proceso de digestión, asociándose a los lodos inatacados. Por el contrario, una proporción muy considerable de los isótopos de uranio y torio sí que son disueltos en el proceso de digestión, estando pues presentes en el licor formado (solución de sulfatos de hierro y titanio) y continúan fluyendo a lo largo del proceso.

Esta primera conclusión no puede ser considerada ni mucho menos como sorprendente atendiendo al comportamiento químico de los elementos considerados, pues es bien conocido el hecho de que tanto el uranio como el torio son solubles en medio sul-

fúrico, mientras que por el contrario el radio en ese medio presenta una solubilidad marginal (Landa, 2007).

- b) Se encuentra referenciado en la literatura (McNulty, 2008), y ha sido comprobado por nosotros tal y como mostraremos posteriormente, que la pulpa de TiO_2 precipitada una vez lixiviada y lavada se encuentra prácticamente libre de radionucleidos. Ello implica que el uranio y el torio mayoritariamente disueltos en el proceso de digestión de la ilmenita se deben encontrar o bien presentes en la solución ácida resultante del proceso de insolubilización del TiO_2 y a partir de la cual se obtiene la caparrosa, el sulfato de hierro monohidrato y el ácido sulfúrico reciclado (ver figura 2), o bien en las aguas ácidas resultantes del lavado de precipitado de TiO_2 a partir de los cuales se obtienen los yesos rojos y las aguas remanentes que son vertidas al canal del Padre Santo.
- c) Los resultados obtenidos en la determinación del contenido radiactivo de diversas muestras de caparrosa (ver tabla 1.1) junto con el hecho de que la relación másica entre la caparrosa producida en el proceso industrial y la ilmenita tratada es prácticamente la unidad, permiten concluir que el uranio y el torio fluyendo por el proceso no se concentran por cristalización en este coproducto, al ser las concentraciones de sus diversos isótopos muy pequeñas.

Figura 1.4. Línea de producción de caparrosa en la planta onubense



d) Por el contrario, también de los resultados mostrados en la tabla 1.1, podemos deducir que una fracción considerable y mayoritaria del uranio y torio disueltos previamente en la etapa de digestión, termina acumulado en el sulfato ferroso monohidrato. (la relación másica entre el sulfato ferroso monohidrato producido y la ilmenita tratada es también muy cercana a la unidad).

e) Finalmente, como etapa imprescindible para comprobar el contenido radiactivo de las aguas utilizadas para el lavado del precipitado de TiO_2 (recordando eso sí que este lavado se produce una vez realizada la separación entre el TiO_2 y la solución ácida que contiene los sulfatos de hierro), se ha analizado el contenido radiactivo de diversas muestras de yesos rojos resultantes de la neutralización de estas aguas de lavado con cal (figura 1.1). Los resultados obtenidos (ver tabla 1.1), teniendo presente que se producen 0,5 toneladas de yeso rojo por tonelada de ilmenita atacada, indican que estos yesos no contienen una fracción considerable del uranio y torio puestos en disolución en el proceso de digestión. Ello, por otra parte, era esperable atendiendo a la química de los elementos radiactivos puestos en juego en el proceso, pues indican que sólo una mínima parte del uranio y del torio experimenta su precipitación con el titanio, quedando sólo cantidades mínimas de estos elementos inicialmente asociados a la pulpa antes de que ésta sea lixiviada y lavada.

El estudio del contenido radiactivo de los radionucleidos de la serie del uranio y del torio en los diversos coproductos y residuos generados permitió pues obtener una primera idea general sobre su distribución a lo largo del proceso industrial. Ahora bien, un estudio más detallado, con el fin de realizar un balance radiactivo del proceso, se realizó a continuación con base en la experiencia previa adquirida. Los resultados obtenidos en este estudio previo permitieron además observar que el conjunto de coproductos y residuos sólidos formados durante el proceso presenta en general un contenido radiactivo moderado o pequeño, con nulas implicaciones radiológicas ocupacionales, con la excepción de los lodos inatacados que presentan concentraciones de ^{226}Ra y ^{228}Ra del orden del Bq/g. En este sentido, merece especial mención indicar que el posible impacto radiológico del sulfato ferroso monohidrato es bastante limitado pues sólo presenta contenidos elevados en isótopos de uranio y torio, pero no de sus descendientes. De hecho, el principal uso de este coproducto es como fertilizante de suelos deficientes en hierro, y presenta concentraciones de uranio similares, o incluso inferiores, a la mayoría de los fertilizantes fosfatados existentes en el mercado.

Para la realización del mencionado balance radiactivo, y, sobre todo, para la obtención de una descripción detallada del flujo de los diversos radionucleidos de las series del uranio y del torio a lo largo del proceso, se realizó un muestreo exhaustivo de materias primas, muestras intermedias, coproductos y residuos a lo largo del proceso. Dicho muestreo, comprendió un total de 42 muestras. A continuación se exponen los resultados del análisis de estas muestras y las principales conclusiones obtenidas.

En la figura 1.5, se presenta un esquema detallado del proceso industrial para la producción de pigmentos de dióxido de titanio en la planta de Tioxide Europe en Huelva, así como la localización de las 42 muestras colectadas y analizadas. La descripción detallada del proceso y de cada una de las muestras se realizará a continuación por etapas, simultáneamente a la exposición de los resultados obtenidos:

En las tablas 1.2a y 1.2b describimos las muestras colectadas en la etapa de almacenamiento y molienda de la ilmenita (etapa inicial del proceso) y los resultados obtenidos tras su análisis. Un total de tres muestras han sido analizadas por espectrometría gamma: dos correspondientes a ilmenita de distinto origen en bruto (tal y como llegan a la fábrica) y una tercera que corresponde a ilmenita ya molida para entrar en el proceso de digestión.

Los resultados obtenidos en el análisis radiológico de estas materias primas confirmaron plenamente la in-

formación obtenida en el estudio previo, así como la facilitada por el personal técnico de Tioxide Europe, S.L. La ilmenita tratada en esta fábrica, presenta un contenido radiactivo que puede calificarse como moderado dentro de los rangos de concentración que pueden encontrarse a nivel mundial asociados a este mineral (IAEA, 2007). La ilmenita tratada presenta valores en el rango 300-400 Bq/kg para los radionucleidos de la serie del torio, y concentraciones claramente inferiores, en torno a 100 Bq/kg, para los radionucleidos de la serie del uranio, mientras que presenta unas concentraciones muy bajas de ⁴⁰K.

Tabla 1.2a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de almacenamiento y molienda de la ilmenita. La ilmenita molida suele ser una mezcla de las ilmenitas BEMAX y Standard

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Ilmenita tipo BEMAX (Ilmenita bruta)	A-ILMB	1-A
Ilmenita Standard (ilmenita bruta)	A-ILMS	2-A
Ilmenita molida antes de entrar en Digestor	A- TOLV	3-A

Tabla 1.2b. Resultados en Bq/kg, obtenidos en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de almacenamiento y molienda de la ilmenita

Código empresa	Código diagrama flujo	²²⁶ Ra (²¹⁴ Bi)	²²⁶ Ra (²¹⁴ Pb)	²²⁸ Ra (²²⁸ Ac)	²²⁸ Th (²¹² Bi)	⁴⁰ K
A-ILMB	1-A	110 ± 9	105 ± 8	330 ± 14	330 ± 12	25 ± 5
A-ILMS	2-A	115 ± 10	106 ± 9	440 ± 25	455 ± 22	30 ± 6
A- TOLV	3-A	93 ± 10	99 ± 11	327 ± 38	337 ± 40	24 ± 4

En las tablas 1.3a, 1.3b y 1.3c describimos las muestras colectadas en la etapa de digestión de la ilmenita con ácido sulfúrico y los resultados radiactivos obtenidos tras su análisis.

Se tomaron un total de cinco muestras en la etapa de digestión: la primera de ellas corresponde al ácido sulfúrico al 98% utilizado para la digestión de la ilmenita (materia prima procedente del exterior y producida en una fábrica del polo químico de Huelva) y las dos siguientes corresponden a muestras de ácido sulfúrico al

80 y al 65%, respectivamente, utilizados bien para activar el proceso de digestión (80%), o bien para facilitar la disolución del producto de la digestión (65%). El origen de estos dos ácidos es el reciclado de las soluciones remanentes bien tras la precipitación del TiO₂ en el proceso (80%), bien tras la obtención de la caparrosa y el sulfato ferroso monohidrato como coproductos (65%). La cuarta muestra se corresponde con agua ligeramente ácida, reciclada del proceso y utilizada para facilitar la disolución de la papilla resultante en la digestión, mientras que la quinta muestra

se corresponde con el licor resultante de la digestión (y posterior reducción), el cual contiene en disolución el Ti y el Fe y en suspensión el material inatacado en una concentración de 20 g/l.

Los resultados obtenidos, nos dan una información muy interesante que amplía enormemente las conclusiones obtenidas en el estudio previo. Efectivamente, se observa que aunque el ácido sulfúrico al 98% utilizado como materia prima posee un contenido prácticamente nulo en radionucleidos naturales, los ácidos reciclados se encuentran bastante enriquecidos en radionucleidos de la serie del uranio y sobre todo, de la serie del torio, y en menor medida en isótopos de radio

(hecho que deberá ser tenido en cuenta para la realización de los correspondientes balances radiactivos).

Por otra parte las aguas ácidas utilizadas no hacen recircular cantidades significativas de radionucleidos en el proceso (en comparación con las cantidades recirculadas por los ácidos), mientras que el licor resultante de la digestión-reducción (fue filtrado con el fin de eliminar la influencia del material inatacado que posteriormente es eliminado del proceso) presenta la particularidad de estar muy enriquecido en isótopos de uranio y torio, ratificando conclusiones previas de que ambos elementos mayoritariamente fluyen en el proceso al ponerse en disolución en esta etapa de digestión.

Tabla 1.3a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de digestión-reducción

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Ácido sulfúrico 98% procedente del exterior y utilizado para la digestión de la ilmenita	A-AC98	4-A
Acido sulfúrico 80% reciclado desde la planta de tratamiento de efluentes y utilizado para activar digestión	A-AC80	5-A
Ácido sulfúrico 65% reciclado desde la planta de tratamiento de efluentes y utilizado para disolución en digestión	A-AC65	6-E
Aguas utilizadas para disolución en digestión	A-AG25	7-A
Licor obtenido en la etapa de digestión, una vez reducido, y que contiene unos 20 g/l de residuos	A-LCRE	8-A

Tabla 1.3b. Resultados en Bq/kg, obtenidos por espectrometría gamma en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de digestión-reducción

Código empresa	Código diagrama flujo	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th - ^{224}Ra (^{212}Bi)	^{40}K
A-AC98	4-A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-AC80	5-A	N.D.	N.D.	12 ± 2	145 ± 17	5 ± 1
A-AC65	6-E	N.D.	N.D.	12 ± 2	206 ± 25	4 ± 2
A-AG25	7-A	N.D.	N.D.	N.D.	2.4 ± 0.5	N.D.
A-LCRE	8-A	5 ± 1	5 ± 1	25 ± 2	150 ± 10	N.D.

Tabla 1.3c. Resultados en Bq/kg, obtenidos por espectrometría alfa en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de digestión-reducción

Código empresa	Código diagrama flujo	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
A-AC98	4-A	$0,39 \pm 0,08$	$0,13 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,14$
A-AC80	5-A	$5,3 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,3$	176 ± 8	49 ± 3
A-AC65	6-E	$2,6 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,3$	125 ± 4	32 ± 1
A-AG25	7-A	$0,23 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,06$	$2,6 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
A-LCRE	8-A	$17,3 \pm 0,6$	$19,2 \pm 0,6$	149 ± 4	40 ± 1

Llama por otra parte la atención, la existencia de una mayor recirculación relativa de los isótopos de torio respecto de los isótopos de uranio en el proceso industrial. Basta para ello observar, que mientras que el cociente de actividades para los isótopos de torio entre la fracción en disolución del licor formado (que fluye después por el proceso, muestra LCRE) y en los ácidos reciclados (muestras AC80 y AC65) es prácticamente la unidad, el mismo cociente en el caso de los isótopos de uranio toma un valor igual o superior a 3.

En las tablas 1.4a, 1.4b y 1.4c se describen las muestras colectadas en la etapa de clarificación del licor procedente de la etapa de digestión-reducción y en la precipitación de la pulpa de TiO_2 , así como los resultados obtenidos tras su análisis. Se tomaron un total de seis muestras en esta etapa que se corresponden con:

- Licor obtenido tras la etapa de digestión-reducción que contiene el material inatacado en suspensión, 20 g/l (su medida se realizó tras su filtración).
- Licor obtenido tras la decantación de gran parte de los lodos inatacados (remanente en suspensión 0,2 g/l).
- Licor obtenido tras el filtrado y eliminación del remanente de material en suspensión.
- Licor filtrado una vez que ha sido ligeramente concentrado como etapa previa a la precipitación del dióxido de titanio.
- Pulpa de TiO_2 precipitada.
- Núcleos de rutilo añadidos al licor para inducir la precipitación de la pulpa de dióxido de titanio.

Se observa que la primera muestra indicada (A-LCRE), se corresponde con la última ya mostrada en la etapa

Tabla 1.4a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de clarificación del licor y precipitación de la pulpa de TiO_2

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Licor, obtenido en la etapa de digestión, una vez reducido, y que contiene unos 20 g/l de residuos	A-LCRE	8-A
Licor obtenido tras decantación de lodos mediante sedimentación. Licor clarificado (0,2 g/l residuos)	A-LCCL	12-A
Licor tras la filtración del licor clarificado en filtros	B-LCFL	14-B
Licor procedente de la etapa de separación de lodos una vez ligeramente concentrado	B-LCCC	15-B
Pulpa de TiO_2 precipitada	B-PPRE	18-B
Núcleos de rutilo utilizados para la precipitación	B-NUCL	16-B

previa de digestión-reducción, incluyéndose de nuevo para dar una cierta continuidad a la descripción del proceso.

Los resultados obtenidos en esta etapa permiten observar en primer lugar la constancia de las elevadas concentraciones de uranio y torio disueltos en el licor tras ser sometido éste a diversas etapas de clarificación y la presencia de unas concentraciones ni mucho menos despreciables de estos isótopos en la pulpa precipitada antes de ser sometida a posteriores procesos. En consecuencia, se ratifica la idea de que una considerable proporción de los isótopos de uranio y torio fluyen a lo largo del proceso en disolución asociados al licor formado en el proceso de digestión. Por otra parte, es necesario resaltar que el contenido radiactivo de los núcleos de rutilo (utilizado como materia prima

para activar la precipitación de la pulpa de TiO_2) es prácticamente nulo.

En las tablas 1.5a, 1.5b y 1.5c se describen las muestras colectadas en la etapa de separación de los lodos inatacados, así como los resultados obtenidos de concentraciones de actividad tras su análisis. Se tomaron un total de cuatro muestras en esta etapa que se corresponden con:

- Material separado por decantación en el proceso de clarificación antes de ser sometido a filtración.
- Ácido obtenido tras someter el material decantado a filtración.
- Lodos inatacados, recogidos justo antes de ser enviados al parque interior de almacenamiento.

Tabla 1.4b. Resultados, en Bq/kg, obtenidos por espectrometría gamma en el análisis de las muestras de las etapas de clarificación del licor y precipitación de la pulpa de TiO_2

Código empresa	Código diagrama flujo	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th - ^{224}Ra (^{212}Bi)	^{40}K
A-LCRE	8-A	5 ± 1	5 ± 1	25 ± 2	150 ± 10	N.D.
A-LCCL	12-A	3 ± 1	4 ± 1	20 ± 2	120 ± 9	N.D.
B-LCFL	14-B	$1,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$	15 ± 2	75 ± 10	N.D.
B-LCCC	15-B	$1,3 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,3$	14 ± 2	75 ± 8	N.D.
B-PPRE	18-B	$2,2 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,6$	23 ± 3	88 ± 10	N.D.
B-NUCL	16-B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	$4,5 \pm 0,4$

Tabla 1.4c. Resultados, en Bq/kg, obtenidos por espectrometría alfa en el análisis de las muestras de las etapas de clarificación del licor y precipitación de la pulpa de TiO_2

Código empresa	Código diagrama flujo	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
A-LCRE	8-A	$17,3 \pm 0,6$	$19,2 \pm 0,6$	149 ± 4	40 ± 1
A-LCCL	12-A	$15,3 \pm 0,8$	$18,0 \pm 0,9$	132 ± 8	38 ± 2
B-LCFL	14-B	$12,2 \pm 0,6$	$15,5 \pm 0,6$	120 ± 5	34 ± 2
B-LCCC	15-B	$11,5 \pm 0,5$	$14,3 \pm 0,6$	157 ± 7	46 ± 2
B-PPRE	18-B	$8,7 \pm 0,4$	$11,2 \pm 0,5$	97 ± 4	28 ± 2
B-NUCL	16-B	$0,24 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,08$	$1,27 \pm 0,20$	$4,5 \pm 0,4$

- Perlita, materia prima utilizada en los filtros de pre-capa que procede del exterior de la fábrica, y que en una determinada proporción forman parte de los lodos inatacados una vez obtenidos.

Los resultados obtenidos en esta etapa nos permiten afirmar lo siguiente:

- El material decantado en el proceso de clarificación está enriquecido tanto en isótopos de radio como en isótopos de uranio y torio, indicando que esta muestra es una mezcla de material inatacado (al que permanece asociado el radio) y licor (al que mayoritariamente permanece asociado el uranio y el torio). Esta conclusión queda ratificada observando los resultados obtenidos en el ácido separado de la muestra anterior por filtración, pues en dicho ácido las concentraciones de los isótopos de radio (^{226}Ra y ^{228}Ra) decaen notablemente, mientras que las concentraciones de los isótopos de uranio y torio permanecen casi constantes.

Por otra parte, los resultados obtenidos en el análisis de los lodos inatacados ratifican las principales conclu-

siones obtenidas en el estudio previo pues muestran la asociación a este residuo de la mayoría del radio introducido en el proceso (hay que tener presente la relación másica ilmenita tratada/ lodo formado) mientras que su contenido en isótopos de uranio e isótopos de torio es minoritario en comparación con la cantidad total de estos isótopos que circulan a lo largo del proceso.

El contenido radiactivo de la perlita no puede ser considerado como testimonial. La perlita es una materia prima que forma parte de los filtros de pre-capa y que en una determinada proporción finaliza asociada a los lodos separados y almacenados en la factoría antes de ser sometidos a un proceso de inertización. La perlita presenta concentraciones algo elevadas de los isótopos de radio (^{226}Ra y ^{228}Ra) y considerables de ^{40}K (1.400 Bq/kg) mientras que las concentraciones de los isótopos de uranio y torio son despreciables, lo que es esperable si tenemos en cuenta el origen de este mineral. La perlita es un silicato aluminico con sodio y potasio principalmente, formado en volcanes submarinos que con el paso de las eras geológicas han emergido a la superficie.

Tabla 1.5a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de separación de los lodos inatacados

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Material separado del licor clarificado antes de ser sometido a filtración (alimentación de filtros de lodos)	A-LLLD	9-A
Ácido obtenido de la filtración de lodos (este ácido es reciclado, utilizándose en la etapa de digestión)	A-ACLD	10-A
Inatacados de la ilmenita (lodos)	A-LODO	11-A
Perlita, utilizada en los filtros de pre-capa como ayuda para la filtración	A-DICA	13-A

Tabla 1.5b. Resultados en Bq/kg, obtenidos por espectrometría gamma en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de separación de los lodos inatacados

Código empresa	Código diagrama flujo	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th - ^{224}Ra (^{212}Bi)	^{40}K
A-LLLD	9-A	40 ± 5	46 ± 5	174 ± 15	120 ± 15	22 ± 3
A-ACLD	10-A	N.D.	N.D.	6,6 ± 1,0	50 ± 6	N.D.
A-LODO	11-A	600 ± 40	625 ± 40	2.100 ± 150	650 ± 40	400 ± 40
A-DICA	13-A	71 ± 10	79 ± 11	114 ± 14	125 ± 16	1.400 ± 175

Tabla 1.5c. Resultados en Bq/kg, obtenidos por espectrometría alfa en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de separación de los lodos inatacados

Código empresa	Código diagrama flujo	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
A-LLLD	9-A	$7,4 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,5$	86 ± 4	23 ± 2
A-ACLD	10-A	$7,8 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,5$	62 ± 3	19 ± 1
A-LODO	11-A	9 ± 1	13 ± 1	41 ± 2	16 ± 1
A-DICA	13-A	$1,1 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,8$	$9,6 \pm 1,2$

Tabla 1.6a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de lixiviación y lavado de la pulpa de TiO_2 antes de su calcinación

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Pulpa de TiO_2 precipitada	B-PPRE	18-B
Titanio trivalente utilizado para la lixiviación	B-TRIV	27-B
Pulpa de TiO_2 lixiviada	B-PLIX	26-B
Torta de lavado de postlixiviación	B-PSLX	28-B
Agua tratada, utilizada en los procesos de lavado de la pulpa	D-AGTR	39-D
Torta que alimenta al calcinador tipo prensa	B-FPRE	30-B

Tabla 1.6b. Resultados en Bq/kg, obtenidos por espectrometría gamma en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de lixiviación y lavado de la pulpa de TiO_2

Código empresa	Código diagrama flujo	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th - ^{224}Ra (^{212}Bi)	^{40}K
B-PPRE	18-B	$2,2 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,6$	23 ± 3	88 ± 10	N.D.
B-TRIV	27-B	$0,7 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,6$	N.D.	N.D.	N.D.
B-PLIX	26-B	5 ± 1	4 ± 1	15 ± 2	10 ± 1	N.D.
B-PSLX	28-B	$3,0 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,5$	$14,4 \pm 1,8$	$3,8 \pm 0,5$	N.D.
D-AGTR	39-D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11 ± 2
B-FPRE	30-B	6 ± 1	7 ± 1	25 ± 5	8 ± 1	35 ± 6

En las tablas 1.6a, 1.6b y 1.6c se describen las muestras recogidas en la etapa de lixiviación y lavado de la pulpa de TiO_2 antes de someter esta pulpa a calcinación, y se muestran los resultados obtenidos tras su análisis.

Se tomaron un total de seis muestras en esta etapa que se corresponden con:

- Pulpa de TiO_2 precipitada a partir del licor clarificado.
- Titanio trivalente añadido desde el exterior en el proceso de lixiviación de la pulpa precipitada. Esta lixiviación se realiza con el objetivo de eliminar las trazas de Fe e impurezas remanentes en esta pulpa.

Tabla 1.6c. Resultados en Bq/kg, obtenidos por espectrometría alfa en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de lixiviación y lavado de la pulpa de TiO₂

Código empresa	Código diagrama flujo	²³⁸ U	²³⁴ U	²³² Th	²³⁰ Th
B-PPRE	18-B	8,7 ± 0,4	11,2 ± 0,5	97 ± 4	28 ± 2
B-TRIV	27-B	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2
B-PLIX	26-B	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,2	2,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1
B-PSLX	28-B	0,8 ± 0,3	1,3 ± 0,5	1,8 ± 0,3	2,9 ± 0,6
D-AGTR	39-D	0,23 ± 0,07	1,82 ± 0,17	0,15 ± 0,05	1,25 ± 0,17
B-FPRE	30-B	4,3 ± 0,3	5,7 ± 0,3	4,6 ± 0,4	1,9 ± 0,2

- Pulpa de TiO₂ una vez lixiviada.
- Torta de TiO₂ resultante del lavado de la pulpa lixiviada.
- Agua utilizada en el proceso de lavado de la pulpa lixiviada.
- Torta de TiO₂ que alimenta a uno de los calcinadores de la fábrica.

Los resultados obtenidos en esta etapa nos permiten concluir lo siguiente:

El contenido radiactivo presente en la pulpa precipitada (no despreciable como comentamos ya en un párrafo previo) es prácticamente eliminado del producto en el proceso de lixiviación. La pulpa de TiO₂ lixiviada, y consecuentemente la torta postlixiviada, se encuentra prácticamente libre de contenido radiactivo. A ello contribuye el hecho de que no se produce aporte radiactivo al proceso desde el exterior en esta etapa, pues el contenido en radionucleidos del titanio trivalente añadido para la lixiviación es prácticamente nulo. Como consecuencia, podemos afirmar que una vez que la pulpa entra en el proceso de calcinación el flujo de radionucleidos es despreciable. Por ese motivo, no se realizó el muestreo y las consecuentes determinaciones radiactivas en las etapas de acondicionamiento final del producto una vez calcinado.

Los ácidos utilizados en la lixiviación de la pulpa de TiO₂ precipitada se unen al licor sobrenadante de la

precipitación de la pulpa. Los resultados indican que estos ácidos llevan asociados una fracción de los radionucleidos originalmente presentes como impurezas.

Las aguas utilizadas en el lavado de la pulpa, una vez ésta ha sido lixiviada, poseen en disolución cantidades mensurables de los isótopos de uranio y torio, que necesitan ser seguidas en el proceso posterior de neutralización de las aguas antes de su vertido a la ría de Huelva.

Llama poderosamente la atención el hecho de que dentro de la presencia mínima de isótopos radiactivos en la torta de TiO₂, una vez lixiviada y lavada, la mayor concentración de actividad corresponda al ²²⁸Ra. Ello pone de manifiesto que la etapa de lixiviación y lavado es tremendamente efectiva para la eliminación de los isótopos de uranio y torio presentes en la pulpa precipitada, pero el contenido pequeño de isótopos de radio inicialmente presente en ella no experimenta prácticamente ninguna disolución en esta etapa y permanece en la torta final antes de ser calcinada.

En las tablas 1.7a, 1.7b y 1.7c se describen las muestras colectadas en la etapa de neutralización de las aguas resultantes del lavado de la pulpa de TiO₂ y otras fuentes. Se tomaron un total de ocho muestras en esta etapa que se corresponden con:

- La fracción débil (agua ácida) procedente del lavado de la pulpa de TiO₂ precipitada antes de ser lixiviada.
- El hidróxido cálcico utilizado para la neutralización de las aguas ácidas.

- La magnesita utilizada como materia prima, conjuntamente con el hidróxido sódico, en la neutralización.
- Una muestra obtenida en el tanque de homogeneización donde se produce la neutralización.
- Material resultante de la purga del decantador, formado por una papilla que contiene el precipitado resultante de la neutralización conjuntamente con líquido no separado.
- El líquido procedente de la filtración de la papilla de la purga del decantador.
- Los yesos rojos (material precipitado y filtrado resultante de la neutralización).
- El líquido vertido a la ría.

Es necesario indicar, para una comprensión del proceso, que el sobrenadante del proceso de decantación principal y el líquido filtrado de la papilla procedente de la purga del decantador se unen para formar el efluente líquido que es vertido en la ría de Huelva. Un esquema descriptivo del proceso de neutralización, con la localización de las muestras analizadas, se muestra en la figura 1.6.

Tabla 1.7a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de neutralización

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Fracción débil procedente del prelixiviado, antes de ser neutralizado	B-NEUT	20-B
Hidróxido cálcico (cal) utilizado en la neutralización	N-CAL	31-N
Magnesita utilizada en la neutralización	N-MAG	32-N
Muestra obtenida del tanque de homogeneización en la neutralización	N-ALIM	42-N
Purga del decantador de neutralización. Papilla precipitada en la neutralización con líquido	N-PDEC	33-N
Yesos rojos	N-YESO	34-N
Sobrenadante de la decantación en la neutralización	N-RDEC	36-N
Líquidos procedentes de la filtración de la papilla procedente de la purga del decantador	N-FFUN	35-N

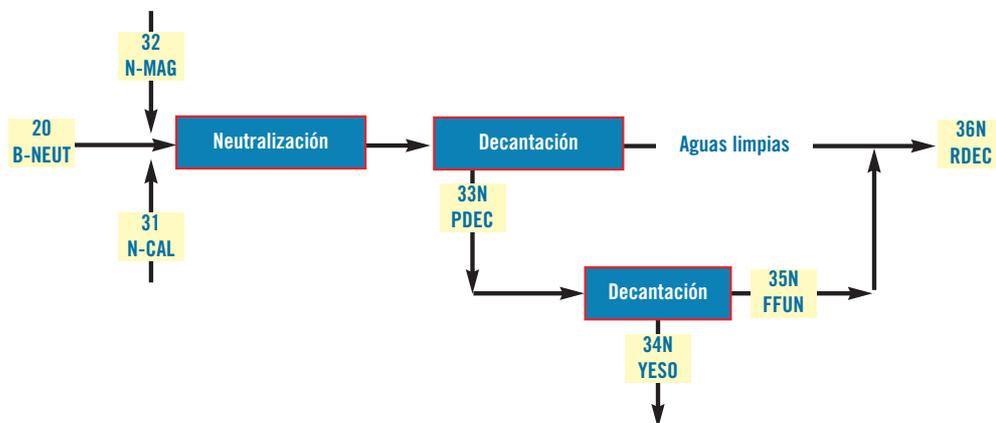
Tabla 1.7b. Resultados en Bq/kg, obtenidos por espectrometría gamma en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de neutralización

Código empresa	Código diagrama flujo	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th - ^{224}Ra (^{212}Bi)	^{40}K
B-NEUT	20-B	N.D.	N.D.	$2,0 \pm 0,1$	12 ± 1	N.D.
N-CAL	31-N	$4,4 \pm 0,7$	$5,4 \pm 1,1$	N.D.	N.D.	52 ± 8
N-MAG	32-N	$10,6 \pm 1,5$	$10,5 \pm 1,5$	$4,9 \pm 0,7$	$5,0 \pm 0,9$	27 ± 4
N-ALIM	42-N	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N-PDEC	33-N	N.D.	N.D.	$5,3 \pm 0,8$	$8,5 \pm 1,7$	N.D.
N-YESO	34-N	13 ± 1	15 ± 2	70 ± 8	100 ± 10	30 ± 5
N-RDEC	36-N	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
N-FFUN	35-N	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Tabla 1.7c. Resultados radiactivos, en Bq/kg, obtenidos por espectrometría alfa en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de neutralización

Código empresa	Código diagrama flujo	²³⁸ U	²³⁴ U	²³² Th	²³⁰ Th
B-NEUT	20-B	1,27 ± 0,07	1,41 ± 0,07	17,5 ± 0,5	4,9 ± 0,2
N-CAL	31-N	3,65 ± 0,21	4,01 ± 0,22	0,89 ± 0,11	6,87 ± 0,36
N-MAG	32-N	7,1 ± 0,4	8,9 ± 0,5	5,3 ± 0,4	12,4 ± 0,8
N-ALIM	42-N	0,22 ± 0,06	0,37 ± 0,08	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2
N-PDEC	33-N	1,2 ± 0,4	1,4 ± 0,4	9,8 ± 0,4	3,7 ± 0,2
N-YESO	34-N	15 ± 1	18 ± 1	143 ± 5	41 ± 2
N-RDEC	36-N	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	–
N-FFUN	35-N	N.D.	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01

Figura 1.6. Esquema descriptivo de la etapa de neutralización



Los resultados obtenidos en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de neutralización inducen los siguientes comentarios:

Las aguas a neutralizar presentan una acidez y un contenido radiactivo apreciable (17 Bq/l de ²³²Th y 1 Bq/l de isótopos de uranio). El proceso de neutralización, aplicado originalmente para eliminar la acidez a estas aguas antes de su vertido en el canal del Padre Santo, consigue adicionalmente que los elementos radiactivos presentes en ellas precipiten con el yeso rojo formado. Los resultados obtenidos indican que el precipitado obtenido de la purga del decantador contiene la mayoría del contenido radiactivo originalmente presente en las aguas ácidas.

Los líquidos resultantes tanto de la decantación de los yesos como de su posterior filtración presentan un contenido despreciable en isótopos radiactivos. Podemos afirmar pues que los vertidos líquidos realizados a la ría no producen un impacto radiactivo en la ría y su entorno. El proceso de neutralización de las aguas para eliminar su acidez, consiguen de forma simultánea eliminar su contenido radiactivo.

Las materias primas procedentes del exterior, utilizadas para la neutralización, poseen un contenido radiactivo muy bajo por lo que no aportan cantidades apreciables de los radionucleidos de interés en esta etapa.

En las tablas 1.8a, 1.8b y 1.8c se describen, por una parte, las muestras colectadas en la etapa de cristalización, en la que se trata el efluente ácido procedente de la precipitación de la pulpa de TiO_2 hasta la formación de la caparrosa, y por otra, se muestran los resultados obtenidos en su análisis. Un esquema, bastante descriptivo de esta etapa de cristalización se muestra en la figura 1.7.

Se tomaron un total de seis muestras en esta etapa del proceso que se corresponden con:

- Efluente, procedente de la etapa de prelixiviación, para ser tratado.

- Solución que entra en el proceso de cristalización (en cristalizadores horizontales), una vez preconcentrado el efluente.
- Solución de salida de los cristalizadores horizontales, antes de la entrada en los cristalizadores verticales.
- Efluente resultante o remanente del proceso de cristalización una vez precipitada y separada la caparrosa.
- Condensados formados en los cristalizadores horizontales y verticales.
- Caparrosa, sulfato ferroso heptahidratado formado por precipitación en el proceso de cristalización.

Figura 1.7. Esquema detallado del proceso de cristalización

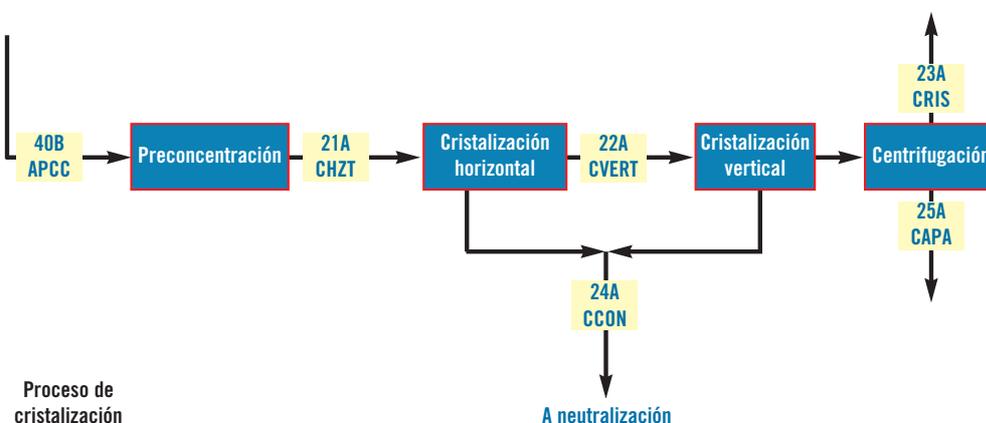


Tabla 1.8a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de cristalización

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Efluente procedente de la etapa de prelixiviación sin cristalizar. Efluente a ser tratado	B-APCC	40-B
Alimentación a cristalizador horizontal, una vez preconcentrado el efluente sin cristalizar	A-CHZT	21-A
Alimentación a cristalizadores verticales. Material procedente del cristalizador horizontal	A-CVER	22-A
Efluente resultante del proceso de cristalización H_2SO_4 27% para concentrar	A-CRIS	23-A
Condensados formados en el proceso de cristalización	A-CCON	24-A
Caparrosa. Material precipitado en la cristalización	A-CAPA	25-A

Tabla 1.8b. Resultados, en Bq/kg, obtenidos por espectrometría gamma en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de cristalización

Código empresa	Código diagrama flujo	^{226}Ra (^{214}Bi)	^{226}Ra (^{214}Pb)	^{228}Ra (^{228}Ac)	^{228}Th - ^{224}Ra (^{212}Bi)	^{40}K
B-APCC	40-B	1,3 ± 0,7	0,7 ± 0,6	14 ± 2	80 ± 9	3,6 ± 1,7
A-CHZT	21-A	N.D.	N.D.	10 ± 2	80 ± 8	N.D.
A-CVER	22-A	0,7 ± 0,4	N.D.	14 ± 2	80 ± 7	30 ± 1
A-CRIS	23-A	1,5 ± 0,7	2,2 ± 0,8	25 ± 3	127 ± 16	N.D.
A-CCON	24-A	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
A-CAPA	25-A	N.D.	N.D.	4 ± 1	18 ± 2	N.D.

Tabla 1.8c. Resultados, en Bq/kg, obtenidos por espectrometría alfa en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de cristalización

Código empresa	Código diagrama flujo	^{238}U	^{234}U	^{232}Th	^{230}Th
B-APCC	40-B	9,1 ± 0,4	12,8 ± 0,5	109 ± 3	30 ± 1
A-CHZT	21-A	8,9 ± 0,5	12,1 ± 0,5	75 ± 3	22 ± 1
A-CVER	22-A	9,2 ± 0,4	10,6 ± 0,5	107 ± 4	30 ± 1
A-CRIS	23-A	12,6 ± 0,4	15,6 ± 0,4	119 ± 4	31 ± 2
A-CCON	24-A	0,20 ± 0,04	0,70 ± 0,10	0,35 ± 0,05	0,67 ± 0,07
A-CAPA	25-A	1,5 ± 0,2	2,3 ± 0,3	13 ± 2	3,1 ± 0,7

Los resultados obtenidos en esta etapa, permiten afirmar en primer lugar la constancia de las elevadas concentraciones de uranio y torio disueltos en el efluente que recorre todo el circuito de cristalización. Ello es coherente con el hecho de que el material precipitado en esta etapa (caparrosa) se encuentra prácticamente libre de radiactividad, lo mismo que ocurre con los condensados formados. El efluente de salida del proceso de cristalización presenta únicamente un ligero incremento en las concentraciones máximas de uranio, torio y radio con respecto al efluente de entrada, pero únicamente debido a su concentración una vez precipitada la caparrosa.

El producto de salida del proceso de cristalización entra finalmente en un proceso donde se procede a su concentración y maduración en dos etapas, y en el que se forma el sulfato ferroso monohidrato, así como ácido sulfúrico al 65 y al 80%, que como ya hemos in-

dicado en este informe, son reciclados en etapas previas del proceso.

En las tablas 1.9a, 1.9b y 1.9c se describen las muestras colectadas en la mencionada etapa de concentración y maduración, y se muestran los resultados radiactivos obtenidos en su análisis. Un total de tres muestras han sido colectadas en esta etapa del proceso y se corresponden con:

- El producto resultante del proceso de cristalización de la caparrosa antes de ser sometido a su concentración.
- La papilla recogida en el tanque de maduración y obtenida durante la formación del sulfato monohidrato.
- La torta de sulfato ferroso monohidrato formado como coproducto.

Tabla 1.9a. Descripción de las muestras colectadas en la etapa de concentración y maduración

Muestra	Código empresa	Código diagrama flujo
Producto resultante del proceso de cristalización. H ₂ SO ₄ 27% para concentrar	A-CRIS	23-A
Papilla del tanque de maduración tras la primera etapa de concentración del efluente A-CRIS	E-PAPI	37-E
Torta de sulfato monohidrato (sulfafer)	E-MONH	38-E

Tabla 1.9b. Resultados, en Bq/kg, obtenidos por espectrometría gamma en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de concentración y maduración

Código empresa	Código diagrama flujo	²²⁶ Ra (²¹⁴ Bi)	²²⁶ Ra (²¹⁴ Pb)	²²⁸ Ra (²²⁸ Ac)	²²⁸ Th- ²²⁴ Ra (²¹² Bi)	⁴⁰ K
A-CRIS	23-A	1,5 ± 0,7	2,2 ± 0,8	25 ± 3	127 ± 16	N.D.
E-PAPI	37-E	3,4 ± 0,6	4,0 ± 0,6	37 ± 5	328 ± 30	4 ± 1
E-MONH	38-E	4 ± 1	5 ± 1	60 ± 8	480 ± 30	N.D.

Tabla 1.9c. Resultados, en Bq/kg, obtenidos por espectrometría alfa en el análisis de las muestras colectadas en la etapa de concentración y maduración

Código empresa	Código diagrama flujo	²³⁸ U	²³⁴ U	²³² Th	²³⁰ Th
A-CRIS	23-A	12,6 ± 0,4	15,6 ± 0,4	119 ± 4	31 ± 2
E-PAPI	37-E	38,4 ± 1,1	43,5 ± 1,3	253 ± 15	64 ± 4
E-MONH	38-E	72 ± 3	82 ± 3	499 ± 27	113 ± 7

Los resultados obtenidos en esta etapa final inducen los siguientes comentarios:

- Como se indicó con anterioridad, el efluente de salida del proceso de cristalización presenta concentraciones apreciables de los isótopos de torio, y en menor medida de los isótopos de uranio (en gran parte por su menor presencia originalmente en la materia prima) y radio (por su separación en etapas previas del proceso).
- En el proceso de concentración y maduración, se produce un incremento en las concentraciones de todos los radionucleidos en la papilla formada en el tanque de concentración.
- El sulfato monohidrato precipitado formado concentra una gran cantidad del uranio, torio y radio introducido en la etapa de maduración.
- Una fracción de los elementos radiactivos analizados permanecen asociados al efluente resultante de esta etapa y experimentan su concentración en el ácido sulfúrico, el cual es concentrado en dos etapas al 65 y al 80%. Para este comentario nos hemos basado obviamente en las determinaciones realizadas en estos

ácidos reciclados y que fueron mostradas con anterioridad. La importancia de esta fracción quedará detallada a continuación, en la próxima sección.

Podemos concluir este apartado, una vez mostrados y comentados los principales resultados, y verificadas las principales rutas seguidas por los diferentes radioelementos de interés, remarcando los siguientes hechos:

- En el proceso actual de producción de TiO_2 por la vía sulfato en Huelva, no se están produciendo vertidos con cantidades significativas de radiactividad al medio ambiente. Las aguas vertidas a la ría poseen un contenido en radionucleidos naturales que cumple sobradamente las condiciones impuestas para las aguas potables. Ello contrasta con la época en que esta fábrica comenzó a operar, entonces las aguas vertidas a la ría no eran previamente neutralizadas (el contenido radiactivo de las aguas que inicialmente eran vertidas se correspondería con los obtenidos en la muestra B-NEUT, tablas 1.7a, 1.7b y 1.7c), mientras que el ácido remanente fuerte que actualmente es sometido a los procesos de cristalización, maduración y reciclado era transportado en grandes barcos para su vertido en alta mar (el contenido radiactivo de los ácidos

que eran liberados en alta mar se correspondería con el determinado en la muestra B-APCC, tablas 1.8a, 1.8b y 1.8c).

- Las determinaciones radiactivas realizadas no pueden ser consideradas ni mucho menos convencionales, atendiendo a las características de las matrices analizadas. Así, la ilmenita y los lodos inatacados son materiales refractarios que han tenido que ser disueltos mediante la aplicación de un método no convencional de fusión descrito en uno de los apéndices de esta memoria. Por otra parte, las densidades de las muestras analizadas se encontraban en un rango muy amplio, de 0,8 a 2 g/cm^3 , por lo que ha sido necesario aplicar correcciones por autoabsorción en las medidas de espectrometría gamma. Adicionalmente, muchas de las muestras han tenido que ser calentadas suavemente antes de su medida, para redissolver los precipitados producidos por enfriamiento desde la colección en fábrica y poder obtener alícuotas representativas de la medidas. Podemos indicar en definitiva que la realización del estudio contenido en este apartado de la memoria ha llevado consigo la adaptación y puesta a punto de métodos radioquímicos y radiométricos no convencionales, pero extremadamente útiles en el área NORM.

BALANCE RADIATIVO EN
EL INTERIOR DE LA FÁBRICA



A partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior y conociendo el flujo de materia en las diversas etapas del proceso industrial de producción de pigmentos de dióxido de titanio, es posible realizar una evaluación del flujo de radionúclidos naturales a lo largo del proceso. Esta evaluación en detalle no es ni mucho menos sencilla, dada la complejidad del proceso industrial (recuérdese el diagrama detallado del proceso, mostrado en la figura 4), y exige para su realización de una forma precisa, el poseer información sobre el contenido radiactivo de una gran cantidad de muestras.

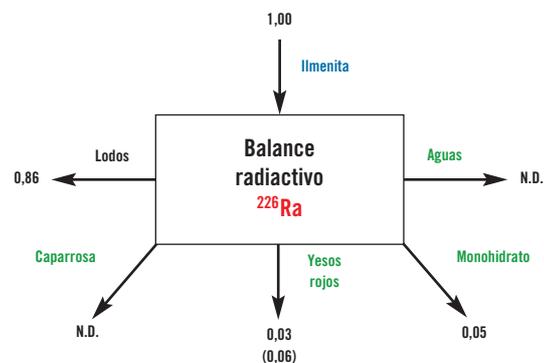
No obstante, los análisis realizados en un conjunto de muestras que podemos denominar “claves” o “representativas” del proceso, permiten realizar una estimación simplificada (a grosso modo) de estos flujos. Estas estimaciones, las cuales se pueden considerar que llevan asociadas una incertidumbre del 10% (pues la precisión depende de la uniformidad temporal tanto del contenido radiactivo de la ilmenita como de la efectividad del proceso de producción), serán presentadas a continuación, al dar de una forma diáfana una idea global sobre el fraccionamiento radioactivo a lo largo del proceso, y dar una información muy útil para el posterior estudio radiológico.

En ninguna de estas estimaciones, hablaremos del producto final del proceso, los pigmentos de dióxido de titanio, pues tal y como ha quedado demostrado en el apartado anterior, su contenido radiactivo es prácticamente nulo.

En la figura 2.1, y de una forma esquemática exponemos la estimación de flujo realizada para ^{226}Ra . Dicho flujo se muestra normalizado a la unidad de entrada del elemento considerado asociado a la materia prima, indicando los resultados que de cada Bq introducido de ^{226}Ra con la ilmenita tratada, un total de 0,86 Bq finaliza asociado al material inatacado en la etapa de digestión (lodos húmedos), mientras que únicamente 0,03 Bq terminan asociados a los yesos rojos y 0,05 Bq al sulfato ferroso monohidrato. Por otra parte, se observa que la proporción de ^{226}Ra que finaliza asociada a la caparrosa o asociada a las aguas que se vierten a la ría de Huelva es despreciable.

No debe llamar la atención la elevada proporción de ^{226}Ra que abandona rápidamente el proceso (tras la etapa de digestión) asociado a los lodos inatacados. En la etapa de digestión, y al tratar la materia prima mineral con ácido sulfúrico, el ^{226}Ra inicialmente liberado se encontrará fundamentalmente en forma de sulfato, compuesto altamente insoluble. Es esperable pues su no presencia en disolución tras la digestión y su asociación al material inatacado o insoluble resultante. Sólo una pequeña fracción, y en un equilibrio bastante inestable, como veremos posteriormente, continua en disolución asociado al licor disuelto que sigue el proceso para acumularse finalmente, fundamentalmente en el sulfato ferroso monohidrato y en menor medida en los yesos rojos.

Figura 2.1. Diagrama simplificado que expone el flujo de ^{226}Ra en la factoría de Huelva dedicada a la producción de pigmentos de dióxido de titanio



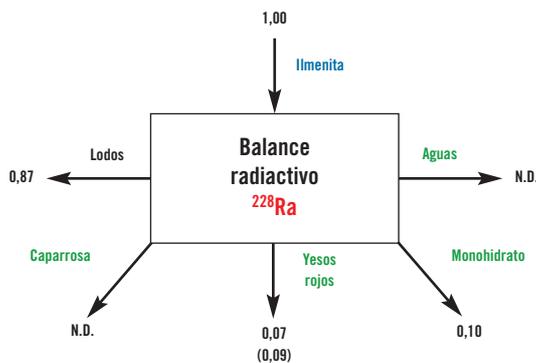
El resultado mostrado en la figura 2.1 correspondiente al flujo normalizado que se acumula en los yesos rojos, necesita ser explicado. Efectivamente, aunque atendiendo a los resultados radiactivos obtenidos se podría evaluar inicialmente en un 6% el ^{226}Ra acumulado en este co-producto, ha de tenerse en consideración que para su producción, entran en el proceso como materias primas procedentes del exterior dos compuestos (magnesita y cal) que aportan cantidades suplementarias de este material radiactivo. Tras el oportuno balance mássico, se puede estimar que aproximadamente el 50% del ^{226}Ra en los yesos rojos tiene su origen en la materia prima exterior añadida para su formación y, consecuentemente, podemos indicar que sólo un 3% del ^{226}Ra

inicialmente introducido en el proceso asociado a la ilmenita finaliza acumulado en este coproducto.

En la figura 2.2, y también de una forma esquemática exponemos la estimación de flujo realizada para ^{228}Ra . Dicho flujo se muestra también normalizado a la unidad de entrada del elemento considerado asociado a la materia prima, indicando los resultados que de cada Bq introducido de ^{228}Ra con la ilmenita tratada, un total de 0,87 Bq finaliza asociado al material inatacado en la etapa de digestión (lodos húmedos), mientras que únicamente 0,07 Bq terminan asociados a los yesos rojos y 0,10 Bq al sulfato ferroso monohidrato.

Por otra parte, se observa que la proporción de ^{228}Ra que finaliza asociado a la caparrosa o asociado a las aguas que se vierten a la ría de Huelva es despreciable.

Figura 2.2. Diagrama simplificado que expone el flujo de ^{228}Ra en la factoría de Huelva dedicada a la producción de pigmentos de dióxido de titanio



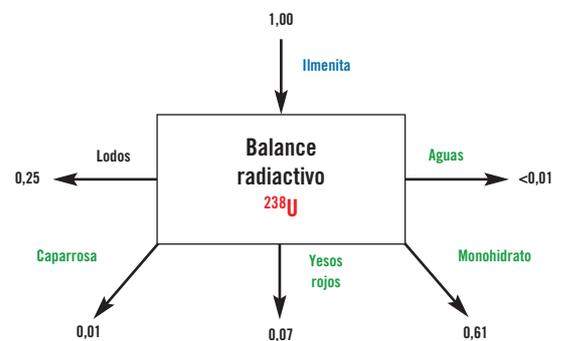
El diagrama de flujo obtenido para el ^{228}Ra es prácticamente idéntico al obtenido para el ^{226}Ra , pudiendo ser por lo tanto explicado de una forma similar. La gran mayoría del ^{228}Ra que entra en el proceso asociado a la materia prima, abandona ésta rápidamente asociado a los lodos húmedos, bien por encontrarse formando parte intrínseca del material inatacado en la digestión, bien por no haber experimentado su disolución en el licor resultante al encontrarse en forma de sulfato. La pequeña fracción de ^{228}Ra asociado a este licor, sigue prácticamente el mismo camino que el ^{226}Ra , terminando asociado bien al sulfato ferroso monohidrato o bien a los yesos rojos. En este último co-

producto, y a diferencia con lo indicado para el ^{226}Ra , la contribución de ^{228}Ra con origen en las materias primas utilizadas para su formación (magnesita y cal) es claramente inferior.

En la figura 2.3, y de una forma idéntica a los casos anteriores, exponemos la estimación de flujo realizada para ^{238}U . Dicho flujo se muestra también normalizado a la unidad de entrada del elemento considerado asociado a la materia prima, indicando los resultados que de cada Bq introducido de ^{238}U con la ilmenita tratada, sólo 0,25 Bq finaliza asociado al material inatacado en la etapa de digestión (lodos húmedos), mientras que 0,07 Bq terminan asociados a los yesos rojos y, un total de 0,61 Bq al sulfato ferroso monohidrato.

Por otra parte, se observa que la proporción de ^{238}U que finaliza asociado a la caparrosa o asociado a las aguas que se vierten a la ría de Huelva es muy pequeña (aunque superior en proporción a lo observado para los isótopos de Ra), mientras que es también pequeña, pero no despreciable, la proporción de ^{238}U que recircula en el proceso asociado a los ácidos reciclados utilizados en la etapa de digestión.

Figura 2.3. Diagrama simplificado que expone el flujo de ^{238}U en la factoría de Huelva dedicada a la producción de pigmentos de dióxido de titanio



Observando las figuras 2.1, 2.2 y 2.3 es evidente concluir que el diagrama de flujo obtenido para el ^{238}U es muy diferente al obtenido para los isótopos de Ra. Aunque la fracción de uranio asociado a los lodos inatacados no es ni mucho menos despreciable, permaneciendo

asociado a éstos un 25% del uranio originalmente presente en la ilmenita, una fracción mayoritaria de uranio se pone en disolución en el proceso de digestión y fluye a lo largo del proceso en dicho estado, incluyendo el proceso de precipitación del dióxido de titanio, hasta encontrarse mayoritariamente en la solución ácida enriquecida en hierro a ser reciclada. Es en el tratamiento de esta solución ácida, y fundamentalmente en el proceso de concentración y maduración para formar el sulfato ferroso monohidrato donde el uranio precipita, encontrándose por ese motivo mayoritariamente asociado a este último coproducto. No obstante, es de destacar que una fracción permanece todavía en disolución tras la formación del monohidrato y por lo tanto se encuentra presente en los ácidos que son reciclados en el proceso al ser utilizados en la etapa de digestión.

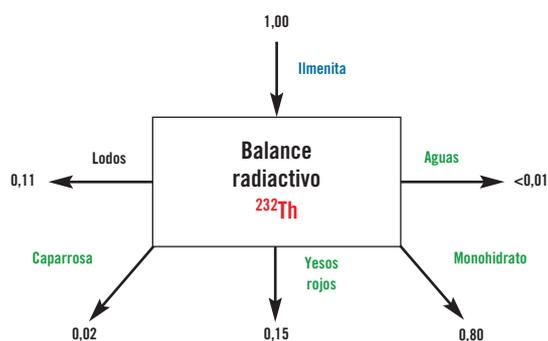
Es de reseñar también que en el proceso de precipitación inicial del titanio desde la solución ácida, una fracción no despreciable de uranio acompaña a la pulpa precipitada. No obstante, este uranio no se encuentra en forma insoluble, tal y como queda demostrado al acompañar posteriormente a la solución del lavado y al acumularse finalmente tras la neutralización en los yesos rojos.

En la figura 2.4, se expone finalmente la estimación de flujo que se ha realizado para el ^{232}Th . Dicho flujo, como en todos los casos anteriores, se muestra también normalizado a la unidad de entrada del elemento considerado asociado a la materia prima, indicando los resultados que de cada Bq introducido de ^{232}Th con la ilmenita tratada, sólo 0,11 Bq finalizan asociados al material inatacado en la etapa de digestión (lodos húmedos), mientras que 0,15 Bq terminan asociados a los yesos rojos y, un total de 0,80 Bq al sulfato ferroso monohidrato. Por otra parte, se observa que la proporción de ^{232}Th asociada a la caparrosa o a las aguas que se vierten a la ría de Huelva es muy pequeña pero no despreciable, mientras que no es ni mucho menos despreciable también la proporción de ^{232}Th que recircula en el proceso asociado a los ácidos reciclados utilizados en la etapa de digestión.

El diagrama de flujo obtenido para el ^{232}Th es bastante similar al del ^{238}U , aunque presenta sus peculiaridades.

De hecho, se observa que la proporción de torio en la fracción inatacada es bastante más reducida, lo que puede deberse a la presencia en la materia prima de impurezas de otros minerales pesados, que no son atacados en el proceso de digestión y que estén más enriquecidos en uranio que en torio. Esta última hipótesis se basa parcialmente en el estudio mineralógico que se ha realizado en una alícuota de estos lodos y que indica la presencia en este material inatacado de una proporción no despreciable de circón.

Figura 2.4. Diagrama simplificado que expone el flujo de ^{232}Th en la factoría de Huelva dedicada a la producción de pigmentos de dióxido de titanio



Por otra parte, de la figura 2.4 es evidente deducir que la gran mayoría del torio se pone en disolución en la etapa de digestión y que posteriormente fluye a lo largo del proceso hasta acumularse en el sulfato ferroso monohidrato y en los yesos rojos. También se puede concluir indicando que el Th es el único elemento de los analizados en esta sección que presenta la particularidad de que una fracción ni mucho menos despreciable (del orden del 5%) acompaña a los ácidos reciclados, incorporándose de nuevo en el proceso.

Los análisis de flujos nos proporcionan una información muy útil para el estudio del impacto radiológico tanto ocupacional como ambiental asociado a las actividades de la industria analizada. En particular, observaremos cómo estos balances, permiten explicar gran parte de las determinaciones de dosis instantáneas por irradiación externa realizadas en el interior de la fábrica. Todo ello quedará plasmado en la siguiente sección de este informe.

EVALUACIÓN RADIOLÓGICA
EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA



Para la realización de una apropiada evaluación dosimétrica en el interior de la fábrica de producción de dióxido de titanio, se consideraron tras su apropiado análisis, las siguientes vías de impacto: irradiación externa, e inhalación de material particulado. Otras vías, como la ingestión o la deposición de material sobre la piel, fueron consideradas como de nula trascendencia radiológica, así como también fue considerada como de nula trascendencia la inhalación de ^{222}Rn por las razones que se comentarán posteriormente con más detalle.

Nuestra evaluación radiológica se ha centrado fundamentalmente en un estudio riguroso y sistemático de las tasas de dosis absorbida por irradiación externa a lo largo de todo el proceso industrial. Estas medidas se llevaron a cabo en días consecutivos a finales de 2006 y se realizaron con un monitor Berthold Umo LB 123, diseñado especialmente para bajas tasas de dosis, equipado con una sonda que trabaja en régimen proporcional y que permite la medida de tasa de dosis y de dosis integrada. Este sistema es sensible en el rango energético 30-2.000 keV

En las tablas 3.1 y 3.2, se compilan los resultados obtenidos en las determinaciones de las tasas instantáneas de dosis por irradiación externa en diversos puntos de la factoría, expresándose los resultados en $\mu\text{Sv/h}$.

Figura 3.1. Sistema de filtración utilizado para la separación de la pulpa de TiO_2 . Se observan los filtros colmatados de pulpa de TiO_2



Tabla 3.1. Tasas de dosis instantáneas por irradiación externa ($\mu\text{Sv/h}$) determinadas en diversos puntos del interior de la fábrica. En particular, se recogen los resultados obtenidos en las siguientes etapas: a) almacenamiento y molienda de ilmenita, b) digestión y reducción, c) separación y almacenamiento de inatacados, y d) precipitación

Lugar de medida	Tasa de dosis de radiación externa ($\mu\text{Sv/h}$)
Oficinas (alejadas de la zona de almacenamiento y producción)	0,10
Parque exterior almacenamiento de ilmenita (a 1 m del mineral)	0,22 - 0,34
Parque cubierto almacenamiento de ilmenita (a 1 m pilas)	0,26 - 0,28
Zona molienda ilmenita. A 1 m molino	0,13
Silos ilmenita molida	0,12 - 0,25
Zona digestión. A 1 m digestor, parte inferior	0,11 - 0,15
Zona digestión. A 1 m digestor, parte superior	0,23
Zona de tanques almacenamiento licor reducido tras digestión	0,12 - 0,44
Sala de control de digestión y reducción	0,10
Decantadores de licor reducido tras digestión	0,13 - 0,23
Tanques filtración de licor	0,10 - 0,19
Tanque almacén con purgas lodos	0,12 - 0,17
Medida a la entrada del parque de lodos inatacados	0,19
Medidas en el interior del parque lodos. A 1 m de los lodos	0,56 - 0,63
Tanques de precipitación	0,10 - 0,22
Tanques de pulpa precipitada	0,10

Tabla 3.2. Tasas de dosis instantáneas por irradiación externa ($\mu\text{Sv/h}$) determinadas en diversos puntos del interior de la factoría de Tioxide Europa. En particular, en esta tabla se recogen los resultados obtenidos en las siguientes etapas: a) prelixiviación y lixiviación-lavado de la pulpa precipitada, b) cristalización y formación de la caparrosa c) concentración para formación de sulfato monohidrato, y d) neutralización

Lugar de medida	Tasa de dosis de radiación externa ($\mu\text{Sv/h}$)
Tanques de prelixiviación	0,25 - 0,64
Tanque almacenamiento pulpa prelixiviada	0,10
Zona control prelixiviación	0,13
Piscinas de prelixiviado	0,12
Filtros colmatados usados en la separación pulpa TiO_2 (prelixiviado)	2,00 - 2,50
Tanque almacenamiento pulpa lixiviada	0,11
Tanques lavados de postlixiviación	0,10 - 0,20
Tuberías separadores TiO_2 tras postlixiviación	0,10 - 0,66
Piscina de postlixiviado	0,10
Tanques almacenamiento ácidos fuertes para cristalizadores	0,45
Zona cristalizador horizontal A	0,25 - 3,50
Zona cristalizador horizontal B	0,30 - 12,60
Tanque situado entre cristalizadores horizontales y verticales	2,60 - 5,10
Zona cristalizador vertical A	0,18 - 0,54
Zona cristalizador vertical B	0,16 - 0,62
Zona espesadores de caparrosa	0,22 - 0,26
Parque caparrosa	0,08
Tanque ácido sulfúrico 20% antes maduración	0,55
Zona de formación del sulfato ferroso monohidrato	0,10 - 0,13
Parque almacenamiento monohidratos	0,14
Tanques de almacenamiento ácidos débiles antes neutralización	0,15 - 0,28
Zona de neutralización	0,10 - 0,15

Tabla 3.3. Tasas de dosis instantáneas $\mu\text{Sv/h}$ por irradiación externa determinadas en diversos parques de almacenamiento de la fábrica de Tioxide Huelva

Localización de la medida	$\mu\text{Sv/h}$
Parque abierto almacenamiento ilmenita (siete medidas)	0,22 - 0,39
Parque almacenamiento lodos inatacados (seis medidas)	0,56 - 0,63
Parque almacenamiento caparrosa (tres medidas)	0,08
Parque almacenamiento monohidratos	0,14
Parque almacenamiento yesos rojos	0,12
Valor de fondo (fuera de la factoría)	0,08 - 0,10

Aunque se realizaron más de doscientas medidas a lo largo de todo el proceso, se ha preferido, para una más fácil interpretación de los resultados no exponer los valores de todas las medidas individuales, sino en muchos casos exponer el intervalo o rango de valores obtenidos en las diversas zonas analizadas. No obstante, y para dejar constancia del grado de detalle de la resolución de nuestro estudio, se han compilado en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4 las determinaciones dosimétricas llevadas a cabo en las zonas de molienda de la ilmenita, precipitación y cristalización, respectivamente.

Para una correcta interpretación de los resultados mostrados en las tablas 3.1 y 3.2 es necesario indicar que se corresponden con las lecturas directas realizadas con el equipo de medida sin sustraerle la contribución debida al fondo natural y al ruido electrónico. En definitiva, para una correcta interpretación de estos resultados hay que tener presente que la tasa de dosis instantánea por irradiación externa medida en la ciudad de Huelva y en su entorno es de 0,08-0,10 $\mu\text{Sv/h}$ (valor que se puede tomar como fondo).

Del análisis de estos resultados, se pueden realizar los siguientes comentarios:

- Las tasas de dosis instantáneas por radiación externa determinadas a lo largo de gran parte del proceso industrial se caracterizan por tener unos

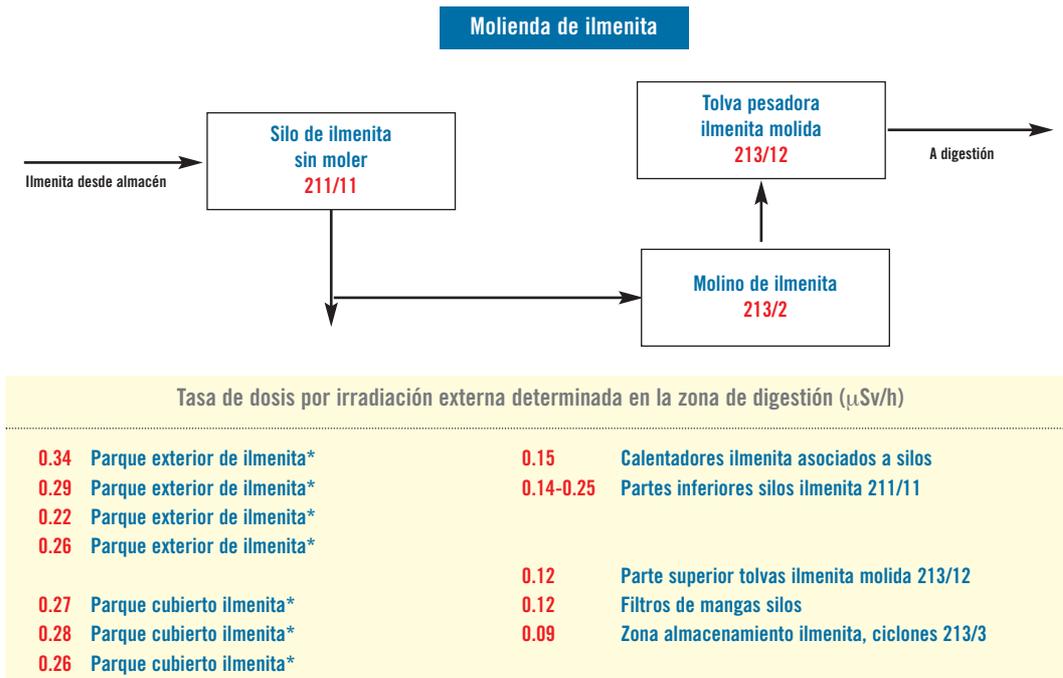
valores bastante moderados o muy cercanos al fondo (ver por ejemplo los datos de dosis externas reflejados en las figuras 3.2 y 3.3 este informe). La explicación de estos valores es inmediata atendiendo a los resultados obtenidos en el análisis del flujo de radionucleidos realizado, pues se ha mostrado ya en este informe que sólo fluyen a lo largo del proceso los isótopos de uranio y torio que contribuyen mínimamente a esas tasas (al ser mayoritariamente emisores alfa) mientras que los isótopos de radio y descendientes abandonan el proceso prácticamente en su comienzo tras la digestión de la ilmenita, acompañando a los lodos inatacados y acumulándose temporalmente en el parque de lodos.

b) Es interesante observar la excelente correlación existente entre las determinaciones radiactivas realizadas para la materia prima, los coproductos y los residuos, y las determinaciones dosimétricas realizadas en sus parques de almacenamiento. En la ta-

bla 3.3 se han recopilado los resultados de tasas de dosis instantáneas por irradiación externa determinadas en los lugares de almacenamiento de la materia prima (ilmenita) coproductos (caparrosa, sulfato monohidrato) y residuos (yesos rojos, lodos inatacados) dentro de la fábrica.

Efectivamente, estas tasas de dosis son totalmente coherentes con las determinaciones radiológicas realizadas. Se obtienen, de hecho, valores prácticamente de fondo en los parques de almacenamiento de caparrosa y de yesos rojos, por presentar estos materiales un contenido de actividad (en general o en emisores gamma) muy bajo, mientras que las mayores tasas se obtienen en el parque de almacenamiento de los lodos inatacados (hasta ocho veces superiores al fondo) por la presencia en estos residuos de concentraciones significativas de ^{226}Ra , ^{228}Ra y descendientes (del orden del Bq/g).

Figura 3.2. Diagrama y medidas dosimétricas realizadas en la etapa de molienda de ilmenita



* Medidas realizadas en diversas subáreas de las zonas de apilamiento

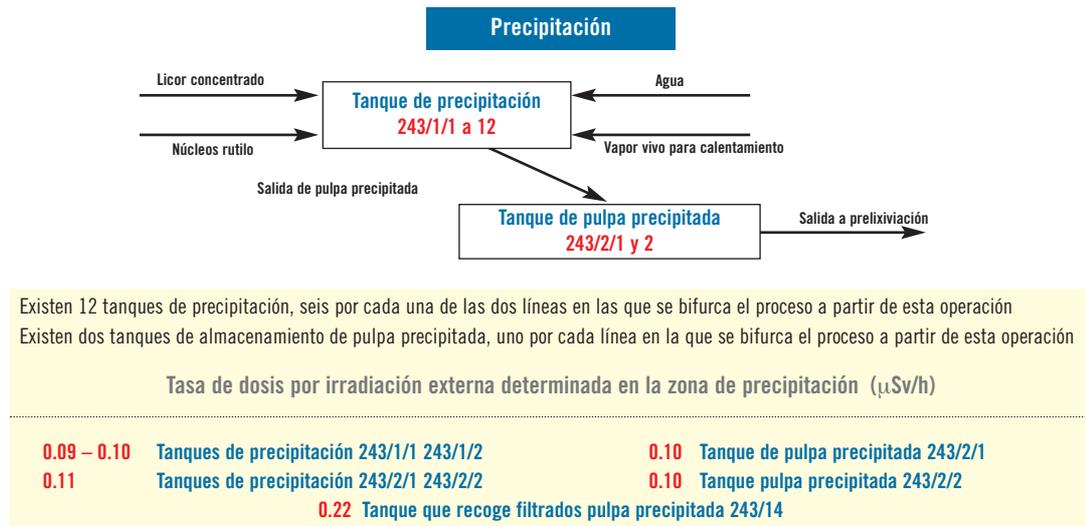
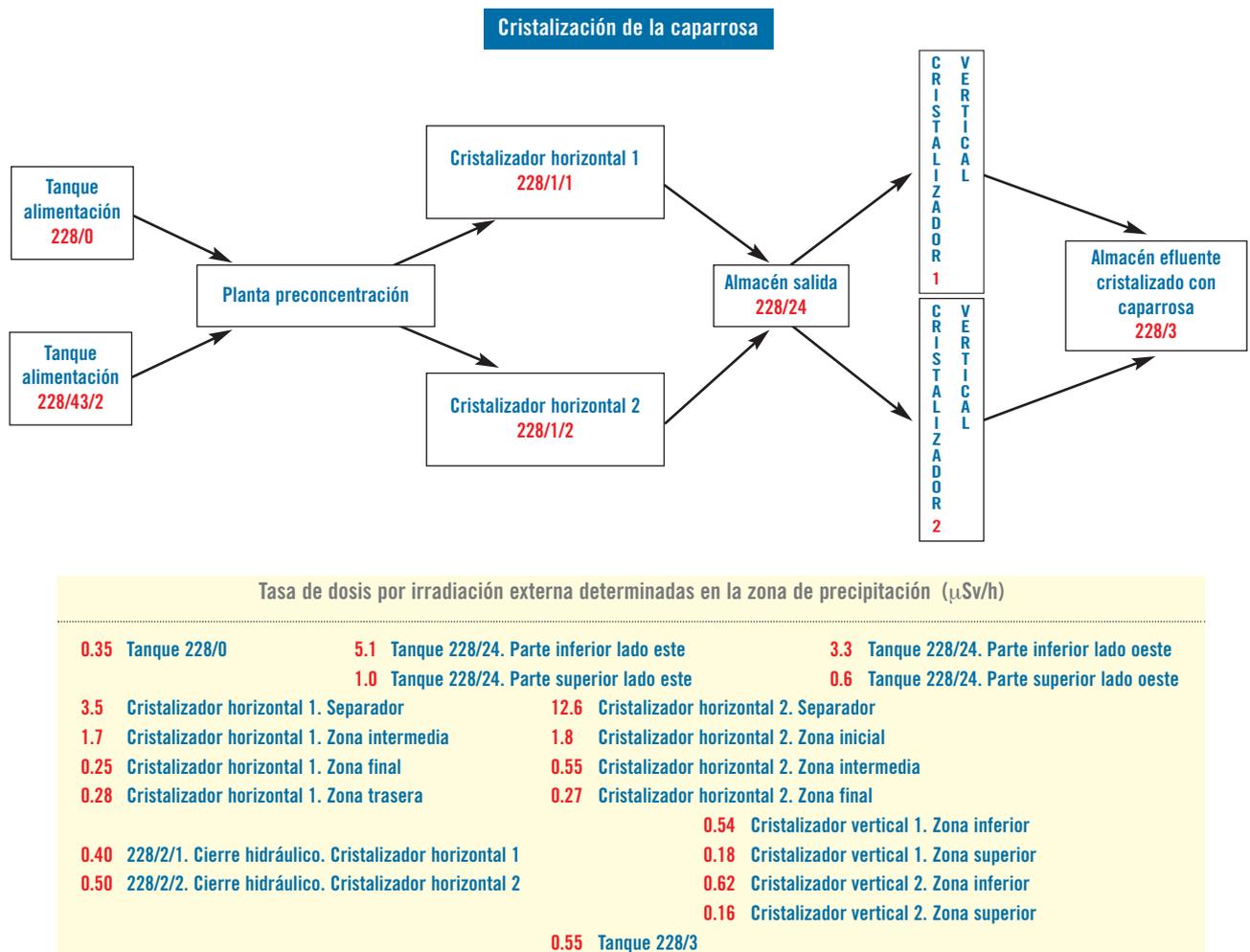
Figura 3.3. Diagrama y medidas dosimétricas realizadas en la etapa de precipitación del TiO_2 

Figura 3.4. Diagrama y medidas dosimétricas realizadas en la etapa de cristalización (formación de caparrosa)



En el caso del parque de almacenamiento del sulfato monohidratado, las tasas de dosis son bajas en relación con el contenido de actividad global en este coproducto, pues en él las concentraciones de los isótopos de radio y descendientes son mínimas (principales contribuyentes en las tasas dosis por irradiación externa en las series naturales del uranio y el torio) mientras que los isótopos de uranio y torio, aún presentes en concentraciones apreciables, contribuyen de una forma mínima a estas dosis.

- c) En el interior de la fábrica de Tioxide Europe, S.L. en Huelva sólo se han observado tasas de dosis significativas por irradiación externa en algunos puntos específicos del proceso, particularmente en la etapa de cristalización del efluente resultante de la precipitación del dióxido de titanio (tal y como se refleja en los datos mostrados en la figura 3.4), aunque no únicamente en esa etapa (ver tabla 3.4).

Tabla 3.4. Tasas de dosis instantáneas ($\mu\text{Sv/h}$) determinadas en algunos puntos específicos del proceso de producción en la fábrica de Tioxide (Huelva)

Localización de la medida	$\mu\text{Sv/h}$
Zona cristalización (formación caparrosa). Entrada cristalizador horizontal 1	1,70 - 3,50
Zona cristalización (formación caparrosa). Entrada cristalizador horizontal 2	12,60
Tanque situado entre cristalizadores (formación caparrosa)	2,60 - 5,10
Cierres hidráulicos tanques captación antes filtrado pulpa TiO_2	1,10
Filtros colmatados usados en la separación de la pulpa de TiO_2	2,00 - 2,50

El origen de estas dosis, fundamentalmente en la etapa de cristalización, es la acumulación por precipitación y deposición (sobre paredes de depósitos o tuberías) de las cantidades residuales de los isótopos de radio que en muy pequeña cantidad fluyen en disolución a lo largo del proceso. Ello

podría parecer en un principio sorprendente, pues los isótopos de radio, de forma mayoritaria, abandonan rápidamente el proceso asociados a los lodos inatacados, y por lo tanto tienen un peso menor o testimonial en el flujo total de radionucleidos, pero es precisamente su solubilidad marginal, la que provoca su deposición cuando se producen variaciones de alguna variable física del proceso (presión por ejemplo) y la que hace que se vaya acumulando en las paredes de depósitos o tuberías formando unas costras.

Estas incrustaciones tienden a formarse sobre todo en la fábrica de Tioxide Europe, S.L. en Huelva en la etapa de cristalización, pues en ella se procede a realizar una disminución de la presión para provocar la ebullición de la solución de sulfatos de hierro a baja temperatura y la consecuente formación de cristales de caparrosa, y destacan por la concentración de isótopos de radio que contienen. Concentraciones de ^{226}Ra y ^{228}Ra del orden de 100 Bq/g se han determinado en muestras de costras recogidas de uno de los cristalizadores horizontales de Tioxide Huelva (ver tabla 3.5).

Tabla 3.5. Concentraciones (Bq/g) de diversos radionucleidos naturales en una muestra de las incrustaciones colectadas en la etapa de cristalización

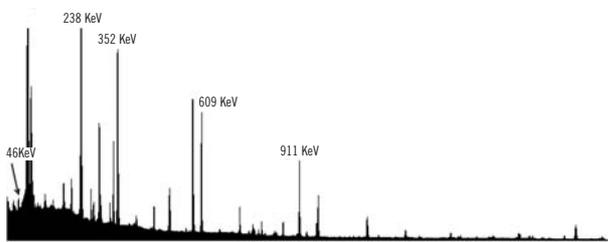
Bq/g	^{228}Ra	^{224}Ra	^{226}Ra	^{210}Pb	^{40}K
	180	165	105	25	15

Estas costras presentan también elevadas concentraciones de ^{210}Pb , pues el camino seguido por el plomo a lo largo del proceso es muy similar al del radio (el sulfato de plomo formado en la digestión de la ilmenita también se caracteriza por su baja solubilidad, lo que presumiblemente hace que se acumule mayoritariamente en los lodos inatacados durante el proceso de digestión-reducción).

En la figura 3.5 se muestra el espectro gamma obtenido en la medida de la muestra cuyo contenido radiactivo se refleja en la tabla 3.5. El

espectro mostrado corresponde a una muestra de 60 gramos confinada en un recipiente Petri y medido con un detector de Ge tipo reverse (Re(Ge)) que tiene una eficiencia relativa del 30%. Situando inicialmente la muestra a pocos milímetros de la ventana del sistema de detección se observó un tiempo muerto del sistema del 20%, por lo que para realizar la medida cuantitativa hubo que situar la muestra alejada varios centímetros del detector.

Figura 3.5. Espectro gamma de una muestra de incrustaciones, colectada en uno de los puntos "calientes" del proceso de producción de dióxido de titanio en Huntsman Tioxide (Huelva). Tiempo de medida = 2.000 s, tiempo muerto = 20%, área neta fotópico 352 keV (Pb-214) = 211.000 cuentas, área neta fotópico 911 keV (Ac-228) = 121.000 cuentas



- d) La teoría indicada en un punto previo sobre la manera en que se forman y se acumulan estas costras, ha quedado ratificada a través de su análisis multielemental mediante la aplicación de la técnica no destructiva PIXE (*Proton Induced X-ray Emission*).

Esta técnica PIXE ha sido aplicada, utilizando para ello el acelerador Van der Graaff del Centro Nacional de Aceleradores de la Universidad de Sevilla, y se fundamenta en hacer incidir sobre la muestra problema un haz de protones monoenergéticos con una elevada energía. No se realiza en este informe una descripción detallada de esta técnica, sino que simplemente se indica que la interacción de estos protones con los átomos que conforman la muestra, provocan la excitación y la consecuente emisión de rayos X característicos de los elementos excitados. La detección de estos rayos X, mediante un detector de Si(Li) y el análisis del espectro obtenido nos per-

mite, en primer lugar, identificando las energías de las emisiones detectadas, conocer cuáles son los componentes elementales de la muestra analizada, y posteriormente, mediante la determinación de las áreas de los picos observados en el espectro y la realización de una apropiada calibración, determinar cuantitativamente su composición.

En la figura 3.6 se muestra el espectro de PIXE obtenido en el análisis de la muestra de *scale*, bombardeando para ello la muestra con un haz de protones de 3 MeV y situando el detector de Si(Li) formando un ángulo de 45° respecto a la normal de la muestra. En la tabla 3.6, se expone (en tanto por ciento) la composición elemental de la muestra determinada por esta técnica, centrándonos únicamente en los elementos mayoritarios.

Figura 3.6. Espectro de PIXE correspondiente a una muestra de *scale* colectada en la etapa de cristalización

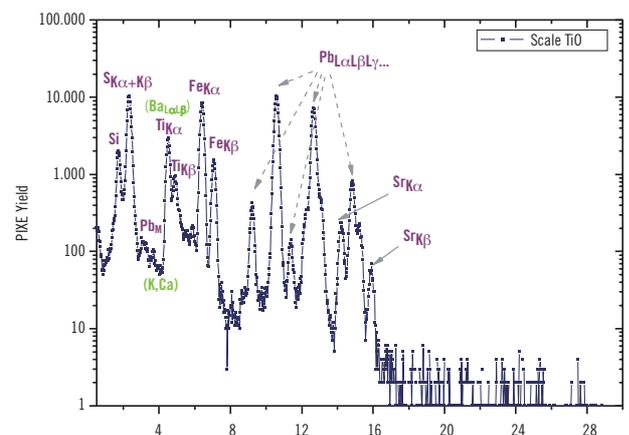


Tabla 3.6. Elementos mayoritarios (en %) en la muestra de *scale* analizada

Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Sr	Ba	Pb
0,56	6,20	16,19	0,25	0,40	2,42	0,81	0,85	1,53	37,3

Los resultados obtenidos indican que mayoritariamente las mencionadas incrustaciones están formadas por sulfato de plomo, y también por sulfato de bario, elementos bastante insolubles en medio

ácido. Tanto el plomo como el bario inicialmente disueltos en una pequeña proporción en el proceso de digestión, fluyen a lo largo del proceso, en un estado que podríamos denominar de “equilibrio inestable” y con una gran tendencia a precipitar (con ellos coprecipita el radio), hecho que ocurre cuando cambian las condiciones fundamentalmente físicas a las que se encuentra sometida la disolución (cambios de presión o temperatura que provocan una variación del producto de solubilidad del compuesto en cuestión). Es por ello, por lo que estas incrustaciones aparecen fundamentalmente en la zona de cristalización, pues como indicamos anteriormente, para provocar la formación de la caparrosa, se procede a realizar una ebullición de la disolución a baja temperatura mediante una disminución brusca de la presión, aunque también se ha observado la presencia de estas costras en los filtros de tela utilizados para proceder a separar la pulpa de TiO_2 precipitada, pues en esa etapa de filtración obviamente se produce también un cambio de presión.

A la vista de los resultados obtenidos, podría pensarse en una primera instancia que las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores podrían ser elevadas. Nada más lejos de la realidad. Los valores de dosis instantáneas determinados en la mayoría de la fábrica son muy moderados (coincidiendo esas zonas con las de mayor permanencia de los trabajadores), mientras que las dosis elevadas únicamente se han obtenido en zonas muy limitadas, concretamente en los puntos reflejados en la tabla 3.5, y no se plasman en condiciones normales de operación en dosis a los trabajadores que puedan tener trascendencia o importancia radiológica. El motivo es el siguiente, los puntos donde se forman las incrustaciones se encuentran en lugares o bien prácticamente inaccesibles o con una ocupación muy baja por parte de los trabajadores. Se estima por ejemplo, en menos de 50 horas al año, la permanencia de un trabajador de esta factoría en las cercanías de los cristalizadores, lo que llevaría consigo dosis inferiores a 0,5 mSv/año. No obstante, y como medida de precaución previa, se ha recomendado al servicio encargado de velar por la salud de los trabajadores en la fábrica la

colocación de letreros con el mensaje *Permanencia limitada* en la zona de cristalización con tasas de dosis más altas por irradiación externa, y se ha recomendado la adopción de medidas de protección cuando en labores de mantenimiento se necesite proceder a la eliminación de estas costras o *scales* al poder interferir éstas por obstrucción el proceso de producción.

- d) Llama muy poderosamente la atención la “similitud” de los dos procesos de producción estudiados en el marco de este proyecto, desde el punto de vista de los resultados obtenidos en el análisis de los flujos de radionucleidos y de las tasas de dosis por irradiación externa en el interior de ambas fábricas. La explicación es evidente: en ambos procesos se comienza con una digestión de la materia prima (roca fosfática en Fertiberia, ilmenita en Tioxide) con ácido sulfúrico que produce un fraccionamiento radiactivo muy similar: mientras que el uranio y el torio pasan a disolución y fluyen a lo largo de ambos procesos, el radio (muy insoluble en medio sulfúrico) se asocia bien a los lodos inatacados (Tioxide) bien al subproducto insoluble fosfoyeso (Fertiberia). También a lo largo de ambos procesos las tasas de dosis instantáneas por irradiación externa son en general moderadas o bajas, con la excepción de unos puntos “calientes” donde por cambios en alguna variable física (generalmente la presión) se produce la formación de costras o *scales* donde se va acumulando por deposición el radio marginalmente disuelto en el proceso de digestión y que fluye por el proceso. En el proceso de producción de ácido fosfórico se producen las tasas de dosis más elevadas por irradiación externa en la zona de filtración asociadas a la formación de estas costras o *scales*, mientras que en el proceso de producción de pigmentos de dióxido de titanio, las mayores tasas de dosis por irradiación externa se encuentran también asociadas a la presencia de *scales*, aunque en este caso en la etapa de cristalización o formación de la caparrosa.

La principal variante en las *scales* producidas en ambos procesos, es que mientras que las formadas en el proceso de producción de dióxido de titanio presentan concentraciones elevadas de ^{226}Ra y

^{228}Ra , en el caso de las costras formadas en el proceso de producción de ácido fosfórico sólo se observan elevadas concentraciones de ^{226}Ra .

La evaluación dosimétrica en el interior de la fábrica se ha centrado en la construcción lo más detallada posible de un mapa de tasas de dosis por irradiación externa, al ser la principal y casi exclusiva vía que puede provocar un aumento de las dosis efectivas recibidas por los trabajadores. Efectivamente se pueden indicar otras vías que juegan un papel testimonial en estos posibles incrementos de dosis efectivas, como se expone a continuación.

La vía de inhalación, se ha evaluado en este caso de muy limitada o nula trascendencia radiológica por dos motivos. El primero de ellos, se encuentra asociado con las características del proceso industrial, ya que con la excepción del proceso de molienda de la ilmenita, a) el proceso de producción de pigmentos de dióxido de titanio es un proceso húmedo, b) la cantidad de polvo en suspensión en el interior de la fábrica es mínimo, c) el único residuo que se produce sale del proceso en estado húmedo, en ese estado se almacena temporalmente en el interior de la fábrica y se transporta posteriormente para su inertización, y d) los coproductos formados y almacenados temporalmente en la fábrica antes de su comercialización, tienen una nula trascendencia radiológica atendiendo a su contenido radiactivo.

Por ese motivo, los estudios asociados a la vía de inhalación se han centrado únicamente en analizar la zona de molienda de la ilmenita.

Este estudio, a la vista de los resultados obtenidos, se ha limitado a una determinación, en colaboración con la empresa, de la cantidad de materia en suspensión por unidad de volumen en la zona de molienda, y en asumir que como máximo la concentración másica de los elementos radiactivos presentes en esta materia en suspensión es la obtenida en las medidas de la ilmenita colectada de la tolva.

Las concentraciones por unidad de volumen de material particulado colectado en filtros en la zona de molienda de la ilmenita es algo inferior a la determinada en la zona de molienda de la roca fosfática. Si a ello se une el hecho de que el contenido en radio equivalente de la ilmenita utilizada por Tioxide es inferior al radio equivalente de la roca fosfática utilizada por Fertiberia, se puede concluir que el posible incremento de la tasa de dosis efectiva de los trabajadores vía inhalación en Tioxide es muy moderada, y claramente inferior a 0,1 mSv/año.

No se han realizado, hasta el momento de la ejecución de este informe final, determinaciones de las concentraciones de ^{222}Rn en el interior de la fábrica. El motivo es claro: todos los datos indican que los trabajadores de Tioxide no van a sufrir un incremento en las tasas de dosis efectivas por la inhalación de concentraciones elevadas de este radionucleido y sus descendientes. Esta afirmación se fundamenta en el hecho de que el proceso de producción de TiO_2 en la fábrica onubense se realiza en unas instalaciones muy aireadas y con continua renovación de aire, y en el hecho de que la concentración de ^{226}Ra en la materia prima utilizada, potencial fuente de ^{222}Rn , es un orden de magnitud inferior a la presente en la roca fosfática tratada en Fertiberia.

DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES
REALIZADAS EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA



A la vista de los resultados mostrados en las secciones anteriores, se puede indicar como principal conclusión del estudio llevado a cabo en el interior de la fábrica de producción de pigmentos de dióxido de titanio, mediante la vía “sulfato”, lo siguiente:

El impacto radiológico ocupacional asociado al desarrollo de las actividades laborales en el interior de esta fábrica, bajo condiciones normales de operación, es bastante limitado, encontrándose el incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores, por debajo de 1 mSv/año.

Esta conclusión se fundamenta en los siguientes hechos:

- Los incrementos en las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores por irradiación externa, no superan los 0,50 mSv/año, incluso bajo hipótesis bastante conservadoras. Aunque en el interior de la fábrica de producción de pigmentos de dióxido de titanio analizada se procesa, como materia prima, un mineral pesado (ilmenita) con apreciables concentraciones en radionucleidos de la serie del uranio y torio, bien el efecto de blindaje ejercido por las propias instalaciones de la fábrica, bien el bajo factor ocupacional en las zonas donde las tasas de dosis por irradiación externa son más altas, o bien el fraccionamiento producido durante el proceso, inducen a la obtención de incrementos de tasas de dosis por irradiación externa muy moderadas.
- Aunque se ha comprobado experimentalmente la existencia de un incremento no despreciable en la concentración de aerosoles y materia particulada especialmente en la zona de molienda de la materia prima respecto a valores de fondo, el incremento de las dosis efectivas por inhalación susceptibles de ser recibidas por los trabajadores es muy moderado, no superando, incluso bajo hipótesis muy conservadoras, los 0,1 mSv/año. En el resto de etapas del proceso, la concentración de aerosoles es muy limitada.

Otras posibles vías de exposición se han evaluado como de nula trascendencia radiológica, en particular la vía de ingestión.

La clara conclusión obtenida debe, no obstante, ser matizada en los dos puntos siguientes:

- Tal y como explícitamente se indica en la conclusión remarcada en cursiva, ésta es aplicable única y exclusivamente cuando la fábrica se encuentra bajo condiciones normales de operación. Tal y como se ha detallado con anterioridad en este informe, dentro de la instalación, y fundamentalmente en las zonas de cristalización y precipitación, existen una serie de *puntos calientes* donde la acumulación, principalmente de isótopos de radio y descendientes es apreciable, y aunque en condiciones normales de operación su impacto radiológico es limitado al encontrarse en zonas no frecuentadas por los trabajadores, hay que tener presente su posible impacto radiológico cuando en la fábrica se proceda a realizar labores de mantenimiento. Efectivamente, en las labores de mantenimiento se procede al cambio de los filtros utilizados en la etapa de precipitación para la separación de la pulpa de TiO_2 (filtros de Moore), y a la eliminación de aquellas costras o *scales* en tuberías (fundamentalmente en la etapa de cristalización) que pudieran disminuir el flujo de materia y la efectividad del proceso. En este caso, los operarios encargados de realizar estas labores de mantenimiento podrán estar expuestos durante un tiempo limitado a elevados niveles de radiación externa, y, creemos que más importante, pueden, si no se toman medidas apropiadas, inhalar material resuspendido muy enriquecido en ^{226}Ra y descendientes.
- Durante el desarrollo del proyecto no fue posible realizar determinaciones dosimétricas experimentales durante algunas de las labores de mantenimiento de la factoría analizada. No obstante, tal y como recogeremos en el capítulo final de recomendaciones, creemos conveniente indicar que durante las labores de mantenimiento se deben tomar medidas de precaución para minimizar las dosis por inhalación susceptibles de ser recibidas por los trabajadores (mediante, por ejemplo, el uso de mascarillas) y al menos hasta obtener un conjunto significativo de datos, realizar un control de los trabajadores con dosímetros personales. Adicionalmente, y en las zonas en que las exposiciones por irradiación externa son más altas bajo condiciones normales de operación, la empresa tiene que tomar las medidas necesarias para asegurar que no exista en un futuro un incremento radical en los factores de ocupación, que actualmente son muy

bajos, pues ello podría acarrear un incremento de las dosis efectivas por irradiación externa susceptibles de ser recibidas por los trabajadores.

Figura 4.1. Pulpa de TiO_2 precipitada antes de ser sometida al proceso de secado y calcinación



- La conclusión obtenida sobre el impacto radiológico ocupacional en la fábrica de producción de pigmentos de TiO_2 estudiada, no es directamente extrapolable a otras fábricas similares. El contenido radiactivo de la materia prima utilizada, los factores de blindaje establecidos por la propia instalación, los factores ocupacionales de los trabajadores, y la magnitud y extensión de los *puntos calientes* desde el punto de vista radiológico pueden ser diferentes, lo que puede acarrear tasas de dosis efectivas ocupacionales distintas. No obstante, y con la gran experiencia e información obtenida en el estudio de la fábrica de Tioxide Europe, S.L. en Huelva, el estudio que en un principio tendrían que realizar empresas similares se puede simplificar enormemente. Únicamente en el caso de que en este estudio simplificado, se llegue a la conclusión de que las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores se encuentran en torno a 1 mSv/año o superan ese valor, se debería proceder a realizar un estudio más exhaustivo.

EVALUACIÓN RADIOLÓGICA ASOCIADA A LA GESTIÓN
DE RESIDUOS. DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES
ASOCIADAS A LA GESTIÓN DE RESIDUOS



Especial mención merece la política de gestión de coproductos y residuos llevada a cabo por la compañía Tioxide-Huelva. Y ello se dice por dos motivos que se resumen a continuación:

- a) Desde el comienzo de sus actividades, en los años 70, hasta la actualidad, han sido numerosas las mejoras medioambientales llevadas a cabo por la empresa con el objetivo de disminuir sus vertidos al medio ambiente.

En este sentido podemos indicar, en primer lugar, que hasta mediados de los años 90, el efluente altamente ácido de salida de la etapa de cristalización (enriquecido en metales y también en radionucleidos naturales como ha quedado demostrado en este informe) era en primer lugar acumulado en el interior de la fábrica y posteriormente transportado en grandes barcos para ser vertido en medio del océano. Estos vertidos cesaron totalmente cuando el proceso industrial fue modificado para la producción del sulfato ferroso monohidrato como coproducto y para el reciclado del efluente resultante (ácido sulfúrico) con el fin de ser utilizado en la etapa de digestión.

En segundo lugar, también se puede indicar, que la producción actual de yesos rojos que se realiza en la planta de Huelva fue el resultado de modificar el proceso para proceder a eliminar la acidez de las aguas de lavado del proceso, como paso previo a su vertido en la ría de Huelva. Este proceso supuso también la drástica reducción en la concentración de metales pesados y radionucleidos naturales en las aguas a verter.

- b) Simultáneamente a estas mejoras medioambientales, debemos indicar también que una política bien definida de la empresa ha sido la de valorizar (encontrar aplicaciones y mercados) los coproductos y/o residuos generados durante el proceso. De esta forma, con algunos de los coproductos la empresa ha cubierto un doble objetivo: disminuir sus vertidos al medio ambiente y, a la vez, que esta disminución no tenga repercusión económica en la compañía o incluso sea económicamente rentable. Así, podemos indicar que:

- La caparrosa producida mediante cristalización del efluente ácido remanente de la precipitación del TiO_2 (170.000 toneladas anuales) es totalmente valorizada mediante su aplicación en suelos agrícolas para la recuperación de suelos básicos, su utilización en alimentación animal, su uso como materia prima para la producción de sulfato férrico líquido y sólido utilizado en el tratamiento de aguas como floculante primario, y su uso en la producción de cementos.
- El sulfato ferroso monohidrato, formado tras la concentración del efluente ácido remanente de la cristalización de la caparrosa (120.000 toneladas anuales) es también totalmente valorizado mediante su uso como materia prima para la elaboración de fertilizantes férricos muy utilizados para mitigar el fenómeno de clorosis en plantas cuando éstas crecen sobre suelos deficientes en hierro.

Los únicos subproductos no valorizados hasta la actualidad son los lodos húmedos que contienen el material remanente de la digestión de la ilmenita (20.000 toneladas anuales, peso seco) y los yesos rojos. Los lodos húmedos son inertizados en una planta de gestión de residuos, y posteriormente son almacenados en las instalaciones de la planta inertizadora, utilizándose precisamente como uno de los materiales inertizadores los yesos rojos generados en el proceso de producción por la misma industria. De hecho, los yesos rojos y los lodos húmedos son mezclados ya en fábrica para su traslado a la planta inertizadora, para disminuir la acidez de los lodos y diluir su contenido radiactivo para el transporte.

En la literatura se pueden encontrar ejemplos de valorización (en otras industrias dedicadas a la producción de dióxido de titanio) de los yesos rojos en el campo de la agricultura y de la producción de cementos. Los yesos rojos, en similitud a los fosfoyesos generados en la producción de ácido fosfórico, pueden ser utilizados como material rectificador de suelos salinos saturados en sodio, aunque esta utilidad no ha sido explotada por la industria en estudio. Y pueden sustituir al yeso natural en la fabricación de cementos. La empresa onubense, en colaboración con los grupos de investigación

firmantes de este proyecto, ha realizado recientemente estudios de viabilidad y calidad de cementos generados utilizando yesos rojos con resultados muy positivos, aunque esta vía de valorización todavía no ha sido aplicada hasta este momento al entrar en juego otros factores: económicos, de mercado, etc.

A la vista de la comentada política de gestión de coproductos y residuos, y atendiendo a los contenidos radiactivos determinados en ellos, que han sido mostrados con anterioridad en este mismo informe, podemos afirmar, desde un enfoque radiológico, que el impacto en los trabajadores y en el público es prácticamente nulo en el caso de la caparrosa, los yesos rojos y el monohidrato, mientras que la inertización de los lodos húmedos (claramente enriquecidos en isótopos de Ra) produce la dilución de su contenido radiactivo, lo que unido a su política de almacenamiento minimiza su posible impacto. Incluso el hipotético uso futuro de los yesos rojos en la fabricación de cementos, tendría un impacto radiológico prácticamente nulo atendiendo a las concentraciones muy moderadas de radionucleidos en este subproducto y al hecho de que la proporción másica de yeso rojo en los cementos generados no superaría el 10-15%.

Pudiera llamar la atención al lector el hecho de que se indique que el impacto radiológico asociado a la gestión y aplicaciones del sulfato monohidrato es prácticamente despreciable, cuando previamente se ha mostrado en este informe que este coproducto se encuentra enriquecido en algunos radionucleidos naturales. Efectivamente, este enriquecimiento existe, pero únicamente en isótopos de uranio y torio (mayoritariamente emisores alfa) y no en isótopos de radio, lo que hace que las tasas de dosis por irradiación externa que pueden recibir los trabajadores ocupados de su gestión y valorización sea mínima (baste decir por ejemplo que las tasas de dosis por irradiación externa en el parque donde se almacena este coproducto en el interior de la fábrica es de $0,14 \mu\text{Sv/h}$, cuando el fondo en la zona es de $0,08 \mu\text{Sv/h}$). Por otra parte, su uso, fundamentalmente como fertilizante, y su dilución en los terrenos tratados con este coproducto hace que el posible impacto radiológico en el público sea despreciable. Sólo podría, hipotéticamente, pensarse en la posibilidad de incrementos de dosis de los traba-

adores que manipulan este producto por inhalación, pero esta vía de exposición puede prácticamente descartarse debido al carácter higroscópico de este coproducto que evita la formación de polvo y materia en suspensión de esta materia.

En cuanto a las dosis adicionales susceptibles de ser recibidas por los trabajadores encargados de la manipulación y gestión de los lodos inatacados en el interior de la fábrica, se puede también indicar que éstas se encontrarán muy por debajo del límite fijado para el público en general (1 mSv/año). Las tasas de dosis por irradiación externa medidas en el parque de almacenamiento de este residuo en el interior de la fábrica se encuentran en el rango $0,5-0,6 \mu\text{Sv/h}$, lo que unido al hecho de que el factor ocupacional es muy limitado (menos de 200 horas al año) hace que por esta vía el incremento de dosis sea del orden de $0,1 \text{ mSv/año}$ en un cálculo muy conservador. Por otra parte, el posible incremento de dosis susceptible de ser recibido por los trabajadores por inhalación, sobre todo en el proceso de carga y transporte de ese material desde la fábrica a la planta de inertización y gestión de residuos, se puede considerar despreciable pues estos lodos se almacenan y transportan húmedos.

Los lodos inatacados (mezclados con los yesos rojos), una vez transportados a la planta inertizadora de Nerva (Huelva), son adicionalmente diluidos, tratados y almacenados en uno de los grandes vasos dedicados a la recepción de residuos peligrosos. En estos vasos almacenadores, experimentan obviamente una considerable dilución al mezclarse y homogeneizarse con otros residuos tratados y que presentan la particularidad de tener un muy bajo contenido radiactivo (la cantidad de lodos almacenados en estos vasos no representan ni el 1% de la cantidad total de residuos introducidos en ellos). El resultado final es un material inerte, atendiendo a la legislación vigente, y con un contenido radiactivo con una nula trascendencia radiológica.

El grupo de Física de las Radiaciones y Medio Ambiente de la Universidad de Huelva, realiza medidas radiactivas rutinarias de control en esta planta inertizadora, a petición de la empresa que lo gestiona. Y particularmente realiza determinaciones radiactivas en el vaso de residuos peligrosos donde se almacenan los

lodos inertizados ya inatacados. Simplemente, como un ejemplo, que corrobora todos los comentarios previos, en la tabla 5.1, se exponen los resultados obtenidos en el análisis de un par de muestras obtenidas en el año 2007 del vaso de residuos peligrosos donde se almacenan los lodos inertizados producidos en Tioxide Europe, S.L.

Tabla 5.1. Concentraciones de diversos radionucleidos naturales (Bq/kg) en muestras colectadas en el vaso de residuos peligrosos de la planta inertizadora de Nerva

	^{210}Pb	^{238}U (^{234}Th)	^{226}Ra	^{228}Th	^{228}Ra	^{40}K	^{137}Cs
V III RP-A	< LD	< LD	9 ± 2	2 ± 2	5 ± 3	265 ± 51	< LD
V III RP-B	< LD	< LD	20 ± 2	6 ± 2	20 ± 6	440 ± 58	< LD

Las muestras medidas presentan muy bajas concentraciones en los radionucleidos de las series del uranio y

del torio, claramente inferiores a las encontradas en suelos típicos de la zona no perturbados por actividades antropogénicas. Ello, unido a unas concentraciones de ^{40}K típica de suelos nos reafirma en la idea de la nula trascendencia radiológica de los lodos producidos en Tioxide Europe, S.L. una vez que son inertizados y almacenados.

Se puede pues concluir esta sección del informe indicando a la vista de los resultados obtenidos y su posterior análisis lo siguiente:

El impacto radiológico ocupacional asociado a las actividades laborales llevadas a cabo en relación a la gestión, almacenamiento y mantenimiento de los residuos generados en la fábrica de producción de pigmentos de dióxido de titanio es bastante limitado. El incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores se encuentra por debajo de 1 mSv/año.

IMPACTO RADIOLÓGICO Y DIAGNÓSTICO
AMBIENTAL EN LA RÍA DE HUELVA



Tras el estudio y análisis realizado tanto sobre el proceso de fabricación como de la gestión de residuos que realiza la fábrica de producción de pigmentos de dióxido de titanio situada en el polo químico de Huelva, es inmediato concluir que el impacto radiactivo generado por ésta en su entorno, y particularmente en la ría de Huelva, es nulo.

El único vertido resultante del proceso, que se corresponde con aguas utilizadas en el lavado de la pulpa de TiO_2 tras su precipitación, experimentan como paso previo a su vertido en la ría de Huelva un proceso de neutralización en el que se elimina prácticamente toda su acidez y contenido radiactivo. Se puede, de hecho, afirmar que las aguas incorporadas a la ría como residuos de la fábrica presentan un contenido radiactivo incluso menor que las aguas marinas a las que se incorporan.

El único residuo con apreciables concentraciones de radionucleidos naturales, los lodos inatacados, no experimenta en su proceso de gestión ninguna interacción con el medio ambiente circundante antes de su inertización y dilución en la planta de Nerva, por lo que su impacto medioambiental es nulo.

Por otra parte, el prácticamente nulo contenido radiactivo del producto final producido (los pigmentos de TiO_2), y, tal como se ha indicado las características radiactivas de los coproductos comercializados (caparrosa, yesos rojos y sulfato monohidrato) nos permiten indicar que éstos producirán un prácticamente nulo impacto radiactivo en el medio ambiente al que se pueden incorporar y unas nulas implicaciones radiológicas en el público. La utilización, por ejemplo, del sulfato monohidrato en la agricultura, y su dilución en los suelos agrícolas, producirá un incremento muy limitado en las concentraciones de U y Th en los suelos, y un incremento prácticamente nulo en la cadena trófica. Y la utilización, como otro ejemplo, de los yesos rojos en la construcción no acarreará implicaciones radiológicas por su contenido muy moderado en radionucleidos naturales y particularmente en ^{226}Ra (generador de ^{222}Rn).

Se puede pues concluir, indicando lo siguiente:

El impacto radiológico en el público producido por las actividades asociadas a la producción y comercialización de pigmentos de dióxido de titanio y de diversos coproductos, así como a la gestión que se realiza de sus residuos es prácticamente nulo.

CONCLUSIONES



Las principales conclusiones obtenidas en el estudio y evaluación del impacto radiológico asociado a las actividades de la industria de producción de pigmentos de dióxido de titanio son las siguientes:

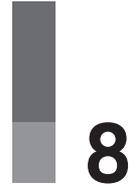
- El impacto radiológico ocupacional relativo al desarrollo de las actividades laborales en el interior de la fábrica, bajo condiciones normales de operación, es bastante limitado. El incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores se encuentra por debajo de 1 mSv/año.
- El impacto radiológico ocupacional asociado a las actividades laborales llevadas a cabo en relación con la gestión, almacenamiento y mantenimiento de los residuos generados en la fábrica de producción de pigmentos de dióxido de titanio es bastante limitado. El incremento de las dosis efectivas susceptibles de ser recibidas por los trabajadores se encuentra por debajo de 1 mSv/año.
- El impacto radiológico en el público producido por las actividades asociadas a la producción y comercialización de pigmentos de dióxido de titanio y de di-

versos coproductos, así como a la gestión que se realiza de sus residuos es prácticamente nulo.

A la vista de estas conclusiones, se estima que dicha industria no deberá estar sometida a control, y que no es necesario adoptar medidas correctoras destinadas a reducir las exposiciones y/o la aplicación de medidas de protección radiológica.

Únicamente, tal y como se ha indicado en la memoria, durante las labores de mantenimiento en la planta se recomienda tomar medidas de precaución para minimizar las dosis por inhalación susceptibles de ser recibidas por los trabajadores (mediante el uso de mascarillas) y, al menos hasta obtener un conjunto significativo de datos, realizar un control con dosímetros personales. Adicionalmente, y en las zonas en que las exposiciones por irradiación externa son más elevadas bajo condiciones normales de operación, la empresa tiene que tomar las medidas necesarias para asegurar que no exista en un futuro un incremento radical en los factores de ocupación, que actualmente son muy bajos, pues ello podría acarrear un incremento de las dosis efectivas por irradiación externa.

REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS



BOLÍVAR, J. P.; GARCÍA-TENORIO, R., y GARCÍA-LEÓN, M. "A method for the determination of counting efficiencies in gamma-spectrometric measurements with HPGe detectors". *Nuclear Instruments and Methods A* 382 (1996) 495-502.

IAEA. "Assessing the need for radiation protection measures in work involving minerals and raw material". *Safety Report Series* No 49 (2007) IAEA, Vienna.

LANDA, E. R. "Naturally Occurring radionuclides from industrial sources: characteristics and fate in the environment". *Radioactivity in the Environment* 10 (2007) 211-237.

MCNULTY, G. S. "Production of Titanium Dioxide". *5th International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM V), Sevilla, marzo 2007. IAEA Proceedings Series (2008), pp 169-188. ISBN 978-92-0-101508-2.

MANTERO, J.; HURTADO, S.; MANJÓN, G., y GARCÍA-TENORIO, R. "A method to evaluate direct gamma-spectrometric measurements of NORM samples". *5th International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM V), Sevilla, marzo 2007. IAEA Proceedings Series (2008). En CD adjunto. ISBN 978-92-0-101508-2.

Mantero, J. "Estudio comparativo de métodos de corrección por autoabsorción en espectrometría gamma: Aplicación a muestras NORM". *V Jornadas sobre calidad en el control de la radioactividad ambiental*, sesión de jóvenes investigadores. Mayo 2008, Jaca, Huesca.

PÉREZ-MORENO, J. P.; BOLÍVAR, J. P.; GARCÍA-TENORIO, R.; SAN MIGUEL, E.; AGUADO, J. L.; MÁS, J. L., y VACA, F. "A simple method for efficiency calibration of HPGe detectors in gamma-spectrometric measurements". *Radiation Physics and Chemistry* 61 (2001) 437-438.

ANEXOS

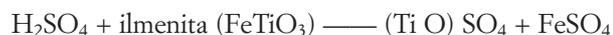


Anexo I. La industria del dióxido de titanio en Huelva. Descripción detallada del proceso industrial

La fábrica de producción de dióxido de titanio en Huelva fue creada en 1973 como Titanio, S.A. y comenzó su producción en 1976. En 1982 pasó a ser propiedad del grupo Tioxide y en el año 2000 de Huntsman. Actualmente está encuadrada en Huntsman Tioxide (división de Huntsman en pigmentos) y la entidad legal en Huelva se denomina Tioxide Europa, S.L.

La división Huntsman Tioxide tiene un total de ocho plantas distribuidas en el mundo: dos en Inglaterra y una en Francia, en Italia, en USA, en Sudáfrica, en Malasia y en España (Huelva). Todas ellas trabajan vía sulfato, salvo la de USA y una de las plantas en Inglaterra que trabajan vía cloruro. La planta de Huelva está especializada en la producción de TiO_2 para plásticos. La orientación de los diversos edificios de la planta se planificó teniendo en cuenta los vientos dominantes, para evitar que las emisiones gaseosas de las etapas iniciales de digestión fueran hacia la etapa final de preparación del TiO_2 .

En la planta de Huelva se procede a la producción de TiO_2 vía sulfato. Esquemáticamente el proceso de producción se basa en la reacción inicial:



Posteriormente por hidrólisis se genera el TiO_2 .

Tal y como se indica en la reacción, la materia prima utilizada en Huelva para la producción del TiO_2 es la ilmenita, la cual proviene fundamentalmente de Australia. En total se producen en la planta de Huelva unas 80.000 toneladas por año de TiO_2 (producto final). La relación materia prima: materia final es de 2:1, es decir por cada gramo de TiO_2 producido se utilizan 2 gramos de ilmenita.

Esta ilmenita es una roca o arena negra, caracterizada teóricamente por la fórmula química $FeTiO_3$, aunque normalmente el hierro presente en este mineral se encuentra parcialmente oxidado al estado tetravalente, y

el mineral se encuentra acompañado con significativas cantidades de impurezas silíceas.

El mineral ilmenita generalmente posee un contenido de TiO_2 que oscila entre el 45 y el 60%, y debe ser catalogado como material NORM al presentar concentraciones elevadas (varias veces superiores a las encontradas en suelos no contaminados) en los radionucleidos pertenecientes a las series del uranio y del torio.

El proceso de producción de TiO_2 consta esencialmente de siete etapas. Son las siguientes:

- Ataque del mineral con H_2SO_4 (activando la reacción).
- Separación de los residuos sólidos (por filtración).
- Precipitación, desde el licor formado, del TiO_2 (hidrólisis).
- Eliminación de sulfatos solubles.
- Calcinación.
- Revestimiento.
- Micronizado.

Previamente, el mineral (ilmenita) que llega en forma bruta a la fábrica, se seca y se muele hasta un tamaño de grano apropiado para el ataque. Una vez molido, se extrae neumáticamente de los molinos y se almacena en silos.

Procedemos a continuación a detallar cada una de las etapas del proceso:

Etapas A: proceso de ataque del mineral

El proceso de ataque de la ilmenita se produce con ácido sulfúrico concentrado. En dicho proceso se producen las siguientes reacciones principales, al ser el Ti y el Fe los componentes mayoritarios del mineral.

Reacciones:



(Para que todo el Fe se encuentre en forma Fe^{2+} y no acompañe posteriormente al TiO_2 en su separación, se reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+} haciendo pasar el *cake* o papilla (H_2SO_4 + ilmenita — *cake*) formado en el digestor por chatarra, como indicaremos posteriormente.)

La reacción de la ilmenita con el ácido sulfúrico es una reacción activada. Esta activación se produce o bien añadiendo H_2SO_4 algo más diluido (80%), con lo que se libera calor, o bien añadiendo vapor con un eyector. La reacción por otra parte se produce en discontinuo: 20 o 21 toneladas de ilmenita por carga. El digestor obviamente tiene asociado un sistema de eliminación de los gases formados en la reacción (los cuales son vertidos al medio ambiente).

El *cake*, una vez formado en el digestor, se disuelve con H_2O y algo de H_2SO_4 (65%) extra. Este ácido sulfúrico “extra” se añade para llegar a un cociente kg de sulfúrico/kg de TiO_2 producido igual a 1,85, que es el óptimo para obtener un aprovechamiento máximo del mineral (en ese caso se aprovecha el 90-92% del Ti de la ilmenita).

Una vez disuelto el *cake*, se procede a la mencionada reducción del Fe con chatarra obteniéndose una solución con el Fe y el Ti en disolución y con unos 20 g/l de residuos sólidos que deben ser separados. Estos residuos son denominados “lodos inatacados”, formándose unos 0,5 gramos de lodo inatacados por gramo de TiO_2 .

Etapa B: separación de residuos sólidos (lodos inatacados)

Una vez sometido al proceso de reducción, y para separar los lodos inatacados, la papilla disuelta se traslada a unos decantadores donde mediante la adición de material floculante se provoca una precipitación. El sobrenadante resultante (que contiene un remanente de 0,2 g/l de residuos) es sometido a un posterior proceso de filtración (utilizando los denominados filtros de precapa), resultando un licor final con una concentración de residuos tan baja como 0,02 g/l.

Los lodos resultantes tanto de la precipitación como de la filtración son trasladados al almacén de lodos para posteriormente ser enviados a la planta de inerti-

zación de Huelva, mientras que el licor (que contiene el Ti y el Fe en disolución) pasa a la etapa siguiente de precipitación y separación del TiO_2 .

Etapa C: proceso de precipitación del TiO_2 mediante hidrólisis

El licor de Ti y Fe ya filtrado, posee una densidad de 1,5 g/l. Esa densidad no es la apropiada para la precipitación del TiO_2 y necesita ser aumentada. Por ese motivo, se procede en primer lugar a concentrar el licor (etapa de concentración) mediante la evaporación de agua, hasta llegar a una densidad de 1,67 g/l.

Una vez alcanzada dicha densidad, se entra ya en la etapa de precipitación del TiO_2 . En particular, se realiza la separación del TiO_2 del licor aumentando la temperatura (hasta 105-115°C) con una presión pequeña, y añadiendo agua ácida (proveniente del denominado tanque 2, ver etapa siguiente). Este proceso de “ebullición” se realiza durante 3,5 horas para alcanzar una máxima eficiencia de recuperación de TiO_2 :



La precipitación se provoca mediante la siembra de núcleos o semillas (TiO_2 muy puro) en el licor. Esas semillas se producen en uno de los laboratorios de la fábrica a partir de TiCl_4 , comprado del exterior (es decir, el TiCl_4 no es producido en la planta).

El TiO_2 , una vez precipitado, es aislado mediante filtración (utilizando unos filtros, denominados filtros de Moore). Por una parte nos queda la pulpa que contiene el TiO_2 , y por otra parte nos queda el licor que contiene el hierro.

La pulpa de TiO_2 , una vez separada, es sometida a un proceso de lixiviación con H_2SO_4 para provocar la reducción del posible Fe^{3+} que se haya podido formar desde su reducción y que habría precipitado con el Ti. En el proceso de lixiviación, el Fe^{2+} formado experimenta su disolución, separándose posteriormente el TiO_2 (precipitado) mediante filtrado y lavado.



Tras la lixiviación, filtración y lavado, el TiO_2 ya está lo suficientemente puro (contiene menos de 30 ppm de Fe) como para entrar en la etapa de calcinación donde se produce su cristalización. A partir de este momento, ya se entra en etapas de preparación y acondicionamiento del producto final, las cuales no se describen en este anexo por tener nulas implicaciones radiológicas. Efectivamente, el TiO_2 puro obtenido tras la etapa de precipitación por hidrólisis y posterior lixiviación está prácticamente libre de la presencia de radionucleidos naturales.

Etapas D: eliminación de los sulfatos solubles

En el proceso de separación del TiO_2 por precipitación se forman una serie de efluentes. El primero de ellos es, claramente, el sobrenadante que surge tras la precipitación inicial del TiO_2 y su separación mediante filtración. Posteriormente otros efluentes se forman en el proceso de lixiviación y lavado del TiO_2 para producir la reducción del Fe.

Estos efluentes se clasifican en tres grandes grupos:

- *Efluente fuerte (almacenado en tanque 1)*: está formado por el licor de Fe sobrenadante en el proceso de precipitación del TiO_2 , y por el licor resultante de las primeras etapas de lavado del TiO_2 . Posee unos 200g/l de SO_4H_2 y unos 90 g/l de Fe.
- *Efluente intermedio (almacenado en tanque 2)*: está formado por la solución resultante de las etapas intermedias de lavado del TiO_2 una vez precipitado y lixiviado. Posee unos 50g/l de SO_4H_2 y unos 20 g/l de Fe.
- *Efluente débil (muy diluido) (almacenado en tanque 3)*: está formado por la solución resultante de las etapas finales del lavado del TiO_2 . Posee unos 10-15 g/l de SO_4H_2 y unos 3 g/l de Fe.

Procesos sometidos a los efluentes

Efluente fuerte (tanque 1)

En primer lugar, este efluente se concentra un poco por evaporación (hasta obtener 210 g/l de SO_4H_2 y 95 g/l de Fe), para posteriormente introducirlo en una

etapa de cristalización. Esta cristalización se provoca mediante vacío hasta llegar a una temperatura de ebullición de 20°C, lo que provoca la saturación de la solución y la precipitación del producto denominado caparrosa ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Esta caparrosa precipita en forma “granizada” en un cristizador horizontal, pasando finalmente a un espesador donde se separa simplemente por decantación. Se producen unas 180.000 toneladas por año de caparrosa.

El líquido sobrenadante resultante (28% H_2SO_4) pasa entonces a una etapa de concentración. Esta concentración se logra mediante eliminación de agua por calentamiento en intercambiadores de calor (tres intercambiadores que eliminan H_2O trabajando también al vacío). Esta concentración se realiza en dos pasos: paso a) del 28% al 65% de H_2SO_4 , y paso b) del 65% al 80%. En el paso a), al aumentar la concentración se produce la saturación de la solución remanente, precipitando sulfato de hierro monohidrato (se producen en Huelva 180.000 toneladas/año) con todos los metales.

El ácido al 65%, una vez filtrado, ya está limpio totalmente, pero se concentra posteriormente en el paso b) hasta el 80% para que tenga una concentración suficiente para ser utilizado en la etapa de digestión inicial del mineral (ácido reciclado para la etapa A de digestión).

El proceso de filtración del sulfato de hierro monohidrato no se realiza de manera inmediata tras la concentración de la solución ácida al 65%. Esta solución, tras alcanzar el 65%, se deja “madurar” durante unas 20 horas antes de filtrar, utilizándose para la posterior filtración unos filtros denominados filtros de “bujía” (*candle*). Se produce esa maduración en dos tanques de 300 m³, en serie, alimentados por un caudal de 30 m³/h.

Efluente intermedio (tanque 2)

Este efluente es utilizado como ácido reciclado. Se recicla en el paso de precipitación, utilizándose como agua ácida que necesita ser añadida para activar la precipitación de la pulpa del TiO_2 .

Efluente débil (tanque 3)

Este último efluente es enviado a una planta de neutralización, independiente, pero situada en la fábrica. A este efluente (que se encuentra muy diluido) se le añade en dicha planta cal (hidróxido cálcico) y magnesita (hidróxido de magnesio) para producir su neutralización, llevándose posteriormente a un decantador. De la base del decantador se toman los lodos formados (denominados yesos rojos, donde el Fe se encuentra en forma de hidróxidos), mientras que el rebose del decantador forma un líquido neutralizado que se vierte mediante un emisario en el mar. Los lodos separados en la base del decantador se filtran y se almacenan, mientras que el líquido resultante de esta filtración se une al líquido neutralizado previo, para su posterior vertido.

Los yesos rojos almacenados se transportan también a la planta de inertización de Nerva y se usan para la neutralización de los lodos inatacados.

La magnitud del vertido al mar de líquido neutralizado que produce esta industria se encuentra en el rango de 200-400 m³/h. La industria tiene autorización para verter 2.500.000 m³ anuales de líquidos de vertidos (dulce) utilizando para ello y como mezcla 11.400.000 m³ de agua de mar.

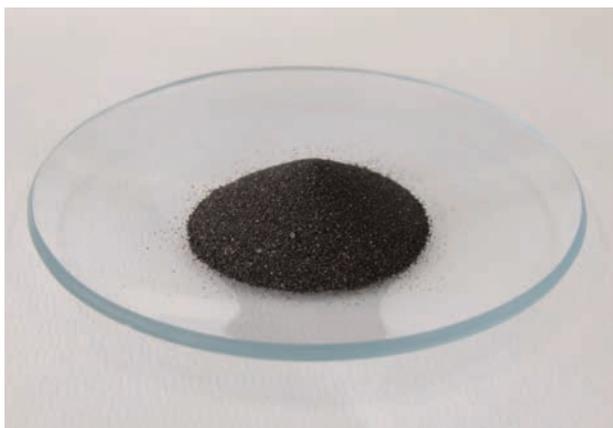
Nota final: tal y como hemos indicado previamente, la literatura indica que el TiO₂ separado en la etapa de precipitación por hidrólisis está libre de radiactividad. Por ello, las etapas de calcinación, revestimiento y micronizado no son descritas en este anexo en detalle.

Anexo II. Desarrollos metodológicos

Como anexo de este informe final, creemos imprescindible destacar y exponer el trabajo desarrollado para una apropiada determinación de los diversos radionucleidos naturales en las muestras colectadas a lo largo del proceso industrial dedicado a la producción de los pigmentos de dióxido de titanio. La complejidad de la mayoría de las matrices analizadas, su variabilidad en composición, densidad y estado físico (sólidas o líquidas) e incluso su variabilidad en la masa disponible ha conllevado la necesidad de refinar y adaptar los procedimientos radioquímicos y de medida aplicados en nuestro laboratorio, e incluso diseñar métodos originales de tratamiento de muestras.

En este sentido, y para las determinaciones por espectrometría gamma, ha sido necesario proceder a una nueva calibración para geometría cilíndrica (duquesas) en función de la energía, la densidad de la muestra y la altura alcanzada por la muestra en el contenedor, mientras que para la determinación de los emisores alfa en muestras refractarias como el mineral ilmenita (figura AII.1) y los lodos inatacados ha sido necesario proceder a desarrollar un nuevo método de ataque que permita la disolución total de estos materiales. Digestiones convencionales con agua regia o incluso ácido sulfúrico no producían la digestión completa de este tipo de muestras y la liberación total de su contenido radiactivo para su posterior determinación radiométrica.

Figura AII.1. Alicuota de ilmenita, antes de su digestión total como paso previo a la determinación de su contenido radiactivo



El procedimiento de disolución total desarrollado se fundamenta en la fusión del material a analizar con bisulfato potásico (KHSO_4) y, brevemente, consta de las siguientes etapas:

- a) Se comienza situando en un crisol de cuarzo de unos 100 ml de capacidad una cantidad de 25 gramos de KHSO_4 al 90%, y se procede a llevarlo a estado líquido mediante su calentamiento en un mechero Bunsen durante unos 10 minutos. Posteriormente el crisol se deja enfriar hasta temperatura ambiente.
- b) Se sitúa sobre la sal fría en el crisol de cuarzo, aproximadamente 0,2 gramos del material refractario a disolver (ilmenita, lodo inatacado, etc.) y se somete de nuevo el conjunto al quemador Bunsen durante unos 20 minutos. En ese intervalo de tiempo, la mezcla se va fusionando hasta alcanzar un color caramelizado.

Nota: el peso del material refractario a disolver debe ser determinado con precisión para la posterior apropiada determinación de las concentraciones de los radionucleidos de interés.

- c) El crisol de cuarzo es posteriormente introducido en un horno mufla a 800°C durante 20 minutos. Una vez sacado el crisol del horno, se observa cómo va variando el color del material ya fusionado conforme se produce su enfriamiento tornándose éste desde un color anaranjado hasta un color blanco, pasando por una coloración amarillenta. Una vez enfriado el crisol, se observarán también grietas en la superficie de la materia fusionada y cristalizada.
- d) Se introduce el crisol en su conjunto en un vaso de precipitado de unos 500 ml de volumen al que previamente se le había añadido 250 ml de H_2SO_4 al 10% que se había calentado hasta prácticamente ebullición. Manteniendo esa temperatura durante unos minutos, se observa cómo se va produciendo la disolución paulatina de la materia fusionada y cristalizada, hasta obtener finalmente una solución amarillenta y cristalina. La presencia de material en suspensión en dicha solución indicaría la no completa fusión del material refractario tratado y la necesidad de repetir el proceso de disolución.

Figura AII.2. Imagen del crisol de cuarzo después de ser sacado del horno. Se puede apreciar en la zona superior del crisol una “costra” que ya se ha enfriado y tiene color blanquecino. El centro de la superficie fundida (más caliente) tiene color amarillento. La figura corresponde a la fusión de 0,2 gramos de ilmenita



e) Una vez disuelta totalmente la materia fusionada, el crisol es sacado del vaso precipitado (siendo lavado con H_2SO_4 al 10%), y la solución cristalina con el material refractario totalmente disuelto está ya disponible para ser acoplado a los procedimientos radioquímicos para el aislamiento de los isótopos de uranio y torio, en nuestro caso.

Figura AII.3. Solución ácida cristalina y de color amarillento obtenida tras la disolución total de la materia fusionada en el medio sulfúrico al 10% a una temperatura cercana a su ebullición. La fotografía fue tomada en el instante en que el crisol era sacado del vaso de precipitado



Una vez asegurada la disolución total de las muestras a analizar, los métodos radioquímicos aplicados para la determinación de los isótopos de uranio e isótopos de torio por espectrometría alfa en nuestro laboratorio han demostrado ser suficientemente robustos y versátiles. Ello queda demostrado por ejemplo, observando las figuras AII.4 y AII.5 donde se muestran las distribuciones frecuenciales de los rendimientos radioquímicos obtenidos para la determinación de los mencionados radionucleidos en el conjunto de muestras analizadas para la elaboración detallada del flujo de radionucleidos en el proceso industrial de producción de dióxido de titanio. Rendimientos medios del orden del 70% se han obtenido para ambos elementos (uranio y torio).

Figura AII.4. Rendimientos químicos obtenidos en el aislamiento de los isótopos de uranio presentes en las muestras analizadas para la elaboración detallada del flujo de radionucleidos en el proceso industrial de producción de dióxido de titanio

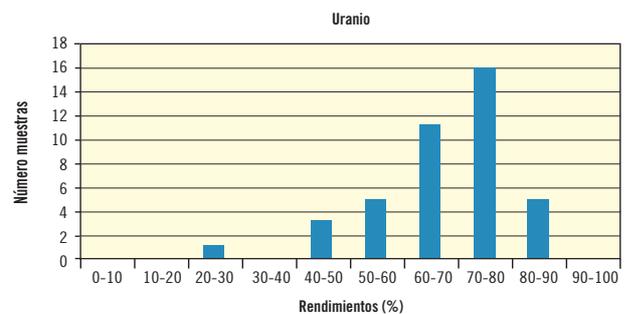
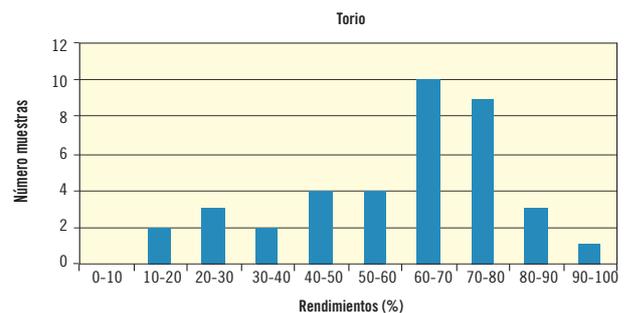
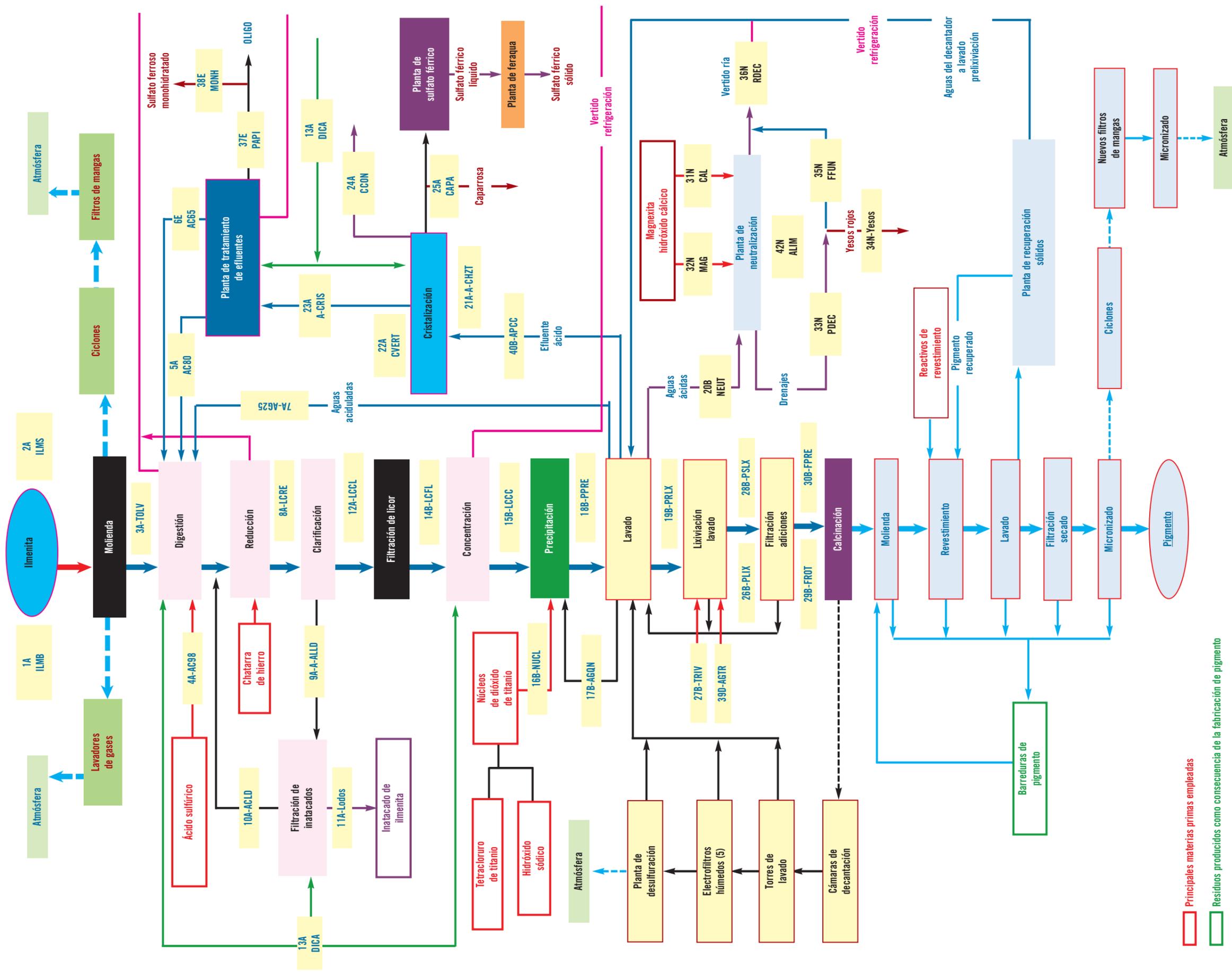


Figura AII.5. Rendimientos químicos obtenidos en el aislamiento de los isótopos de torio presentes en las muestras analizadas para la elaboración detallada del flujo de radionucleidos en el proceso industrial de producción de dióxido de titanio



Anexo III. Diagrama detallado de proceso de producción de pigmentos de TiO₂

Diagrama de bloques del proceso de fabricación de materias primas principales y residuos de proceso



Esquema detallado del proceso industrial de producción de pigmentos de dióxido de titanio e identificación de las muestras colectadas

ÍNDICE DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	5
SUMARIO	7
RESUMEN DEL PROYECTO	9
1. ANÁLISIS RADIOMÉTRICO DE MUESTRAS COLECTADAS EN EL PROCESO INDUSTRIAL	11
2. BALANCE RADIATIVO EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA	31
3. EVALUACIÓN RADIOLÓGICA EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA	35
4. DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS EN EL INTERIOR DE LA FÁBRICA	45
5. EVALUACIÓN RADIOLÓGICA ASOCIADA A LA GESTIÓN DE RESIDUOS. DIAGNÓSTICO DE LAS ACTIVIDADES ASOCIADAS A LA GESTIÓN DE RESIDUOS	49
6. IMPACTO RADIOLÓGICO Y DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EN LA RÍA DE HUELVA	53
7. CONCLUSIONES	55
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
9. ANEXOS	59
Anexo I. La industria de dióxido de titanio en Huelva. Descripción detallada del proceso industrial	60
Anexo II. Desarrollos metodológicos	64
Anexo III. Diagrama detallado del proceso de producción de pigmentos de TiO ₂	69

Estudio y evaluación del impacto radiológico producido por las actividades de diversas industrias no nucleares del sur de España

Industrias de dióxido de titanio

Colección Informes Técnicos
26.2010

