

SISTEMAS DE LAVAGEM E CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES PROVENIENTES DO PROCESSO PUREX EM CAIXAS DE LUVAS

Ruth Luqueze Camilo; Victor Haim Cohen; Terezinha Akico Kuada e Afonso dos Santos Tomé Lobão

CNEN/IPEN/MQ-MQQ
Caixa Postal 11049
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

As soluções provenientes do primeiro ciclo do processo PUREX devem ser lavadas e concentradas para estocagem e/ou utilização em ciclos subsequentes de purificação. Devido ao alto grau de toxicidade de certos emissores α , estas operações são realizadas em caixas de luvas e devem atender às normas de segurança, tanto do ponto de vista de instalação como de processo. Com este objetivo, no projeto das caixas de luvas, consideraram-se como relevantes os seguintes parâmetros: facilidade das operações de lavagem, concentração e manutenção; linhas de "rework" e redundâncias de linhas para evitar a contaminação cruzada. A unidade está em fase de testes operacionais e faz parte da Instalação Celeste I do IPEN/CNEN-SP.

Com a interrupção das atividades da Instalação Celeste I, a unidade deverá tratar todas as soluções de processo estocadas e poderá atender à purificação de soluções de actínidos provenientes de outros processos de separação.

INTRODUÇÃO

A instalação Celeste I (Células de Estudos e Testes em Extração) foi projetada para o desenvolvimento de competência nacional na área de recuperação de materiais irradiados e para o treinamento de pessoal.

A separação dos metais de interesse é realizada segundo a técnica de extração por solventes, em contactores contínuos (misturadores-decantadores de 16 estágios), nos quais as fases aquosa (HNO_3) e orgânica (TBP/dilúente) estão em contracorrente. Utiliza-se nestas operações o processo PUREX (Plutonium Uranium Recovery by EXtraction).

A instalação Celeste I destina-se apenas ao primeiro ciclo de purificação, do qual originam-se duas linhas de produtos (U e Pu) e uma linha de solvente usado. As soluções aquosas dos produtos necessitam ser concentradas para redução do volume, visando a etapa posterior de purificação e/ou a minimização do problema de estocagem. Da mesma forma, o solvente usado contém traços de fase aquosa e produtos de degradação, sendo necessário que ele seja lavado para posterior reutilização.

Em virtude da alta toxicidade do plutônio e elementos emissores α e β as operações de lavagem, reoxidação e concentração devem ser realizadas em caixas de luvas.

FILOSOFIA DAS CAIXAS DE LUVAS

Introdução. A Caixa de Luvas de Lavagem e Reoxidação (C.L.L.R.) está localizada no Laboratório Quente (L.Q.) da Instalação Celeste I (Figura 1) e tem por objetivos a lavagem do urânio, do plutônio, e do solvente, e a reoxidação do plutônio, provenientes do primeiro ciclo de separação e purificação do combustível nuclear irradiado.

A C.L.L.R. está ligada à Caixa de Luvas do Concentrador (C.L.C.) por um duto de acrílico, às Células Quentes de Tratamento (C.Q.1) e Analítica (C.Q.2), à Capela do Sistema de Vácuo (C.1) e ao compressor por tubulação de aço inoxidável.

O sistema de vácuo encontra-se instalado na capela C.1, como pode ser visto na Figura 2. Este sistema possui basicamente: duas bombas de vácuo em paralelo, um frasco de carvão ativo e um frasco de segurança. O sistema fornece vácuo para as Células Quentes C.Q.1 e C.Q.2, para as caixas de luvas C.L.L.R. e C.L.C. e para os frascos de amostra.

O ar comprimido que chega as caixas de luvas é fornecido por um compressor externo à Instalação Celeste I, que serve a toda Divisão.

Filosofia. As caixas de luvas C.L.L.R. e C.L.C. (Figuras 4 e 5) são utilizadas para o manuseio de nuclídeos emissores alfa e beta, por este motivo adotou-se uma filosofia que segue as seguintes determinações:

. As caixas de luvas são completamente estanques, ambas mantêm em seu interior pressão negativa de -25 mm.c.a. em relação ao L.Q., que por sua vez, encontra-se em pressão negativa de -4 a -6 mm.c.a. em relação ao ambiente externo.

. A transferência interna e externa de líquidos das caixas de luvas é realizada por vácuo, "air-lift", bombas dosadoras e peristálticas.

. As amostras líquidas são coletadas em frascos padronizados de 5 ml, perfeitamente selados e identificados.

. Os rejeitos líquidos são acondicionados em recipientes selados tipo "nalgene" com 4 litros de capacidade e os rejeitos sólidos em recipientes selados específicos e/ou em sacos plásticos, ambos devidamente identificados. A liberação dos rejeitos segue as normas da proteção radiológica.

. Os rejeitos sólidos e líquidos, bem como, as amostras, devem permanecer o menor tempo possível dentro das caixas de luvas de forma a facilitar as operações e minimizar os riscos no caso de uma possível intervenção.

. Os rejeitos líquidos tem a sua saída subordinada aos resultados das análises que definirão se a estocagem é intermediária ou final.

. As operações de entrada e saída de materiais de quaisquer origens, bem como, o transporte de amostras e de rejeitos, são realizados segundo as normas do Relatório de Segurança da Instalação Celeste I, que estabelece procedimentos de rotina de forma que não haja perda do confinamento.

. Os reagentes utilizados nas caixas de luvas C.L.L.R. e C.L.C., bem como, alguns equipamentos, tanques de alimentação e o painel de comando elétrico, encontram-se instalados em um "rack" (Figura 3) localizado lateralmente à caixa de luvas C.L.L.R.

Simbologia e Definições. O funcionamento das caixas de luvas está contido em um Manual de Operação que fornece as informações essenciais para a execução das operações de lavagem dos produtos e do solvente, reoxidação do plutônio e concentração dos produtos. O manual foi escrito com o propósito de ser assimilado facilmente, mesmo por operadores sem experiência. Baseado nisto, estabeleceram-se símbolos e definições que seguem abaixo:

- . Bbomba de vácuo
- . B.D.bomba dosadora
- . B.P.bomba peristáltica
- . B.V.bureta volumétrica
- . CPcompressor
- . Ffrasco
- . FC.frasco de carvão ativo
- . F.S.frasco de segurança
- . Mmotor
- . M.D.misturador-decantador
- . Ttanque
- . Vválvula

As válvulas são identificadas segundo a descrição

V.x.y.z., onde cada letra (x, y e z) tem uma finalidade:

- . x = número do tanque
- . y = função: 1 entrada
2 saída

3 amostragem

4 respiro

5 vácuo

6 ar comprimido

. z = numeração ordinal da função

. [] = numeração ordinal da ramificação

. () = numeração da cópia da válvula

CAIXA DE LUVAS DE LAVAGEM E REOXIDAÇÃO

Lavagem dos Produtos U e Pu. As soluções aquosas dos produtos U e Pu, provenientes do primeiro ciclo de purificação apresentam, ainda, impurezas necessitando de ciclos adicionais de purificação. Estas soluções são ajustadas, às condições de alimentação dos ciclos subsequentes. Particularmente na Instalação Celeste I, estas soluções são lavadas para a remoção da fase orgânica, arrastada durante a fase de reversão. Desta maneira, reduzem-se os riscos de explosão durante a concentração, etapa necessária para a minimização do problema de estocagem.

As lavagens das fases aquosas U ou Pu são realizadas em tanques de forma descontínua, ou seja, em "batch", com uma solução de diluente na razão (v/v) de 1:10 (diluente/solução produto), por cerca de 15 minutos.

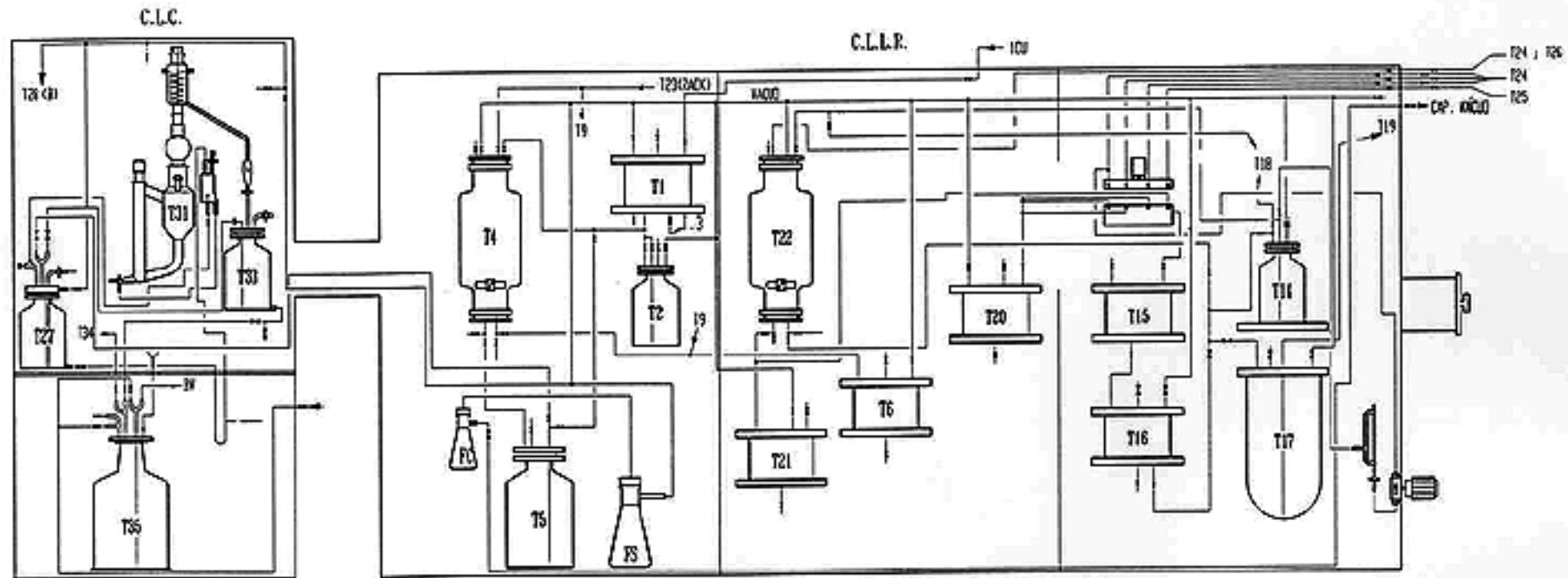
Reoxidação do Plutônio. No caso da solução produto de plutônio, após a lavagem ela deve passar por um processo de reoxidação do plutônio III a plutônio IV, forma utilizada na alimentação do 2º ciclo de purificação, e também, para que ocorra a decomposição da hidrazina antes da etapa de concentração. A reoxidação da solução de plutônio é realizada em uma célula eletrolítica com ânodo de platina e cátodo de titânio.

Lavagem do Solvente [1]. O solvente utilizado nos processos de separação e purificação de materiais irradiados, freqüentemente, sofre hidrólise ácida e radiolítica, portanto é necessário que ocorra a lavagem do solvente para a remoção dos produtos de degradação: HDBP (ácido dibutilfosfórico, H₂MBP (ácido monobutilfosfórico e H₃PO₄ (ácido fosfórico). O diluente por sua vez também se degrada formando ácidos carboxílicos de cadeia longa, ésteres, cetonas e outros compostos que não são removidos por lavagem alcalina e que limita o uso do solvente por vários ciclos.

A lavagem do solvente tem por objetivos a remoção de: produtos de degradação, traços de actinídeos e produtos de fissão. A lavagem do solvente é realizada com uma solução de Na₂CO₃ 5%, e uma relação de fases (o/a) de 10/1.

A lavagem do solvente pode ser realizada de duas formas: lavagem descontínua em tanque com agitação mecânica e lavagem contínua em misturador-decantador de corrente cruzada com 4 estágios.

Após o contato do solvente com a solução de Na₂CO₃, tanto na lavagem descontínua, quanto na lavagem contínua (os três primeiros estágios), é necessário restabelecer a sua acidez original. A lavagem do solvente é



Lado (A)

- | | |
|---|---|
| T1 - TANQUE DE RECEBIMENTO DO 1CV | T21 - TANQUE DE ACIDO NÍTRICO PARA REJEITO |
| T2 - TANQUE DE ESPERA DO 1CV | T22 - TANQUE DE LAVAGEM DO 1CV |
| T4 - TANQUE DE LAVAGEM DO 1CV | T27 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DO URÂNIO PARA CONCENTRAR |
| T5 - TANQUE DE 1CV LAVADO | T28 - TANQUE PARA NIVELAR O URÂNIO |
| T6 - TANQUE DE DODECANO PARA REJEITO | T31 - TANQUE PARA CONCENTRAR O URÂNIO |
| T14 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DE 1CV PARA LAVAGEM | T33 - TANQUE DE CONDENSADO DO URÂNIO |
| T15 - TANQUE DE RECEBIMENTO DO 1CV LAVADO | T35 - TANQUE DE AJUSTE E ALIMENTAÇÃO DO CONDENSADO |
| T16 - TANQUE DE ANÁLISE DE 1CV LAVADO | F1 - FILTRO DE CARVÃO |
| T17 - TANQUE DE ESTOCAGEM I DE 1CV (APÓS LAVAGEM) | F2 - FRASCO DE SEGURANÇA |
| T20 - TANQUE DE CARBONATO DE SÓDIO PARA REJEITO | |

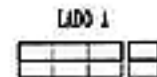
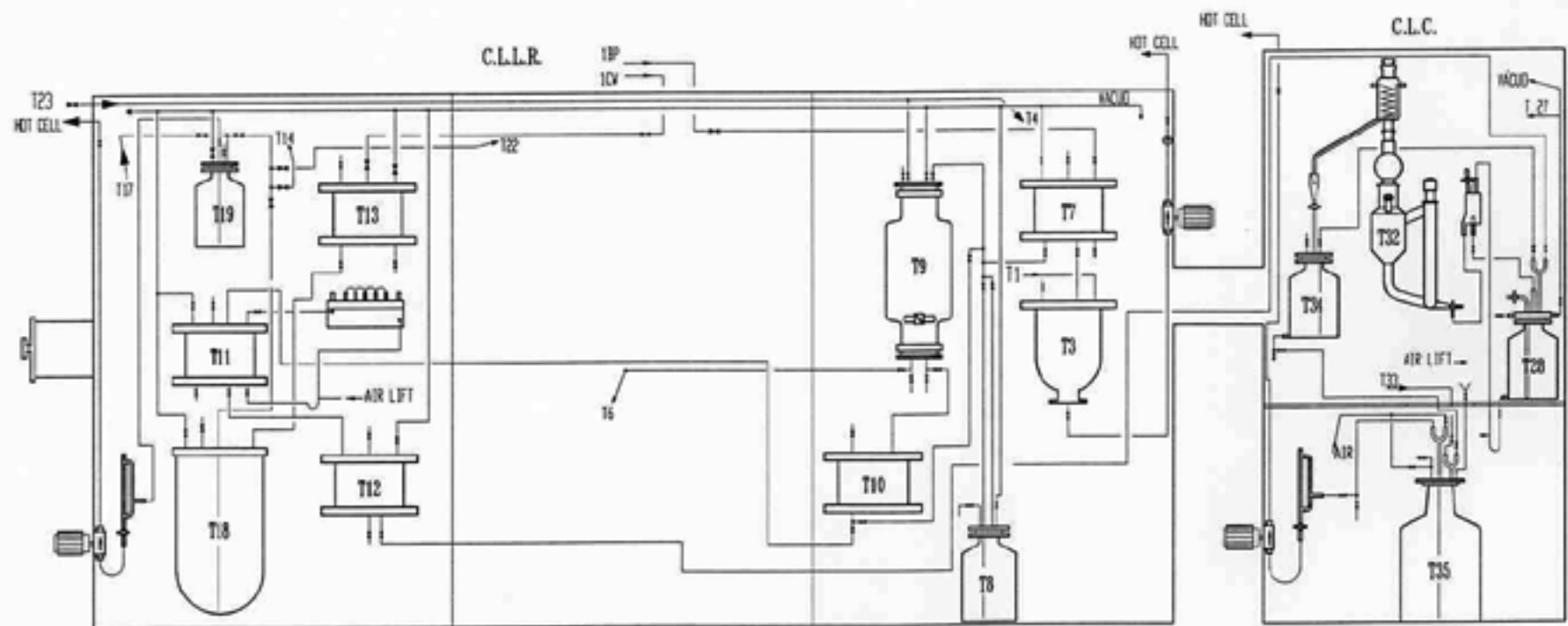


Figura 1 - Vista do lado (A) da Caixa de Luvas de Lavagem e Reoxidação (C.L.L.R.) e da Caixa de Luvas do Concentrador (C.L.C.).

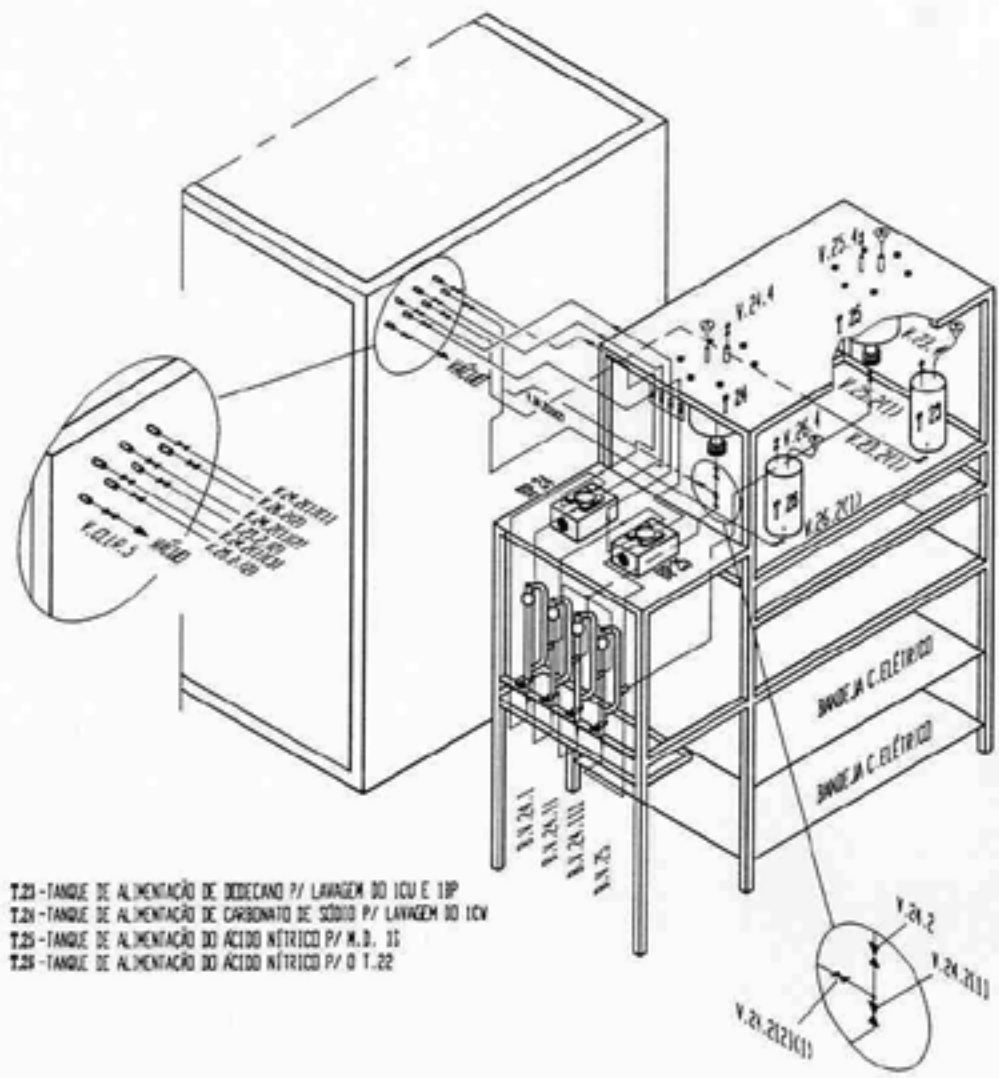


Lado (B)

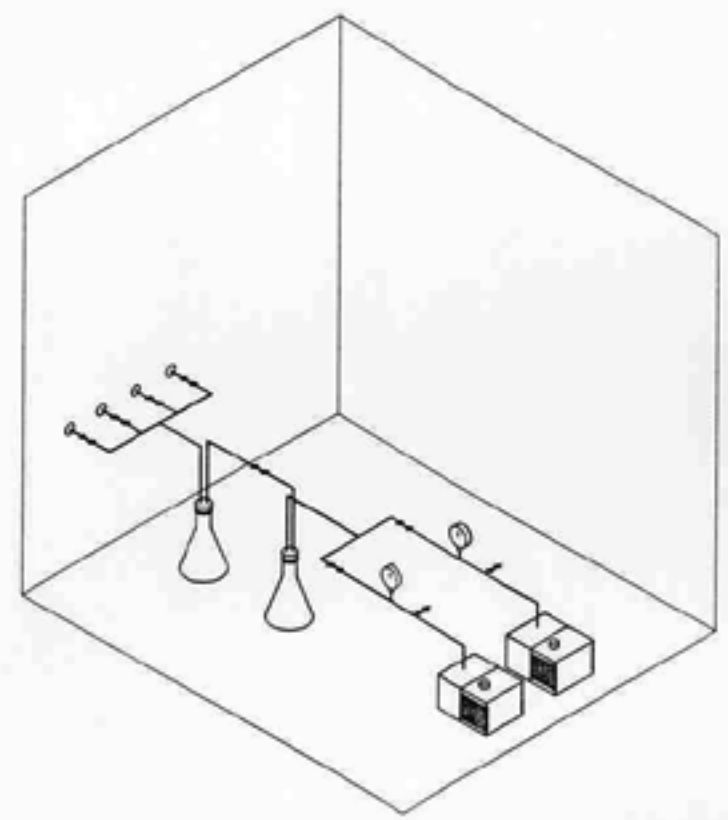
- | | |
|---|---|
| T3 - TANQUE DE "REWORK" AGUOSO PARA O T. HF | T18 - TANQUE DE ESTOCAGEM II DO 1CV(PARA LAVAR) |
| T7 - TANQUE DE RECEBIMENTO DO 1BP | T19 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DO 1CV NO FLUXO HAF |
| T8 - TANQUE DE ESPERA DO 1BP | T28 - TANQUE DE ALIMENTAÇÃO DO PLUTÔNIO PARA CONCENTRAR |
| T9 - TANQUE DE LAVAGEM DO 1BP | T30 - TANQUE PARA NIVELAR O PLUTÔNIO |
| T10 - TANQUE DE 1BP LAVADO | T32 - TANQUE PARA CONCENTRAR PLUTÔNIO |
| T11 - TANQUE DE Pu-III | T34 - TANQUE DE CONDENSADO DO PLUTÔNIO |
| T12 - TANQUE DE Pu-IV | |
| T13 - TANQUE DE RECEBIMENTO DO 1CV | |



Figura 2 - Vista do lado (B) da Caixa de Luvas de Lavagem e Reoxidação (C.L.L.R.) e da Caixa de Luvas do Concentrador (C.L.C.).



"Rack"



Capela do sistema de vácuo

Figura 3 - Desenho esquemático do "rack" e da Capela do Sistema de Vácuo (C.1).

realizada com uma solução de HNO_3 1M, numa relação de fases (o/a) de 10/1 no caso da lavagem em "batch", e no quarto estágio no caso de misturador-decantador.

CAIXA DE LUVAS DO CONCENTRADOR

As soluções aquosas dos produtos urânio e plutônio, são concentradas antes de cada ciclo de purificação para facilitar o ajuste das condições de alimentação das etapas subsequentes

A concentração das soluções aquosas de urânio e plutônio são realizadas segundo a técnica de evaporação, em dois sistemas de concentração distintos, e de mesma configuração. As explosões em evaporadores de plantas de reprocessamento de combustíveis, tem sido atribuídas às reações entre o material orgânico TBP(tributil fosfato)/dilúente e nitratos (fornecidos pelo ácido nítrico, nitrato de urânio ou nitrato de plutônio). Estas reações tem sido designadas como reações de "red oil" [2] por causa de uma substância de cor vermelha que foi identificada durante a investigação dos acidentes. Testes realizados na Instalação Celeste I* com este conjunto de dissolução e estudos realizados por Wilbourn** mostraram o seguinte:

. A formação de "red oil" foi observada somente com fases orgânicas que continham dilúente do tipo naftênico, e não foi observada quando se utilizou como dilúente** um hidrocarboneto parafínico

. Nenhuma reação exotérmica vigorosa foi observada até 135°C (*,**).

. Em temperaturas superiores à 135°C , tem-se a formação de espuma, seguida da liberação vigorosa de óxidos de nitrogênio (NO_x), que em alguns casos ocasiona o transbordamento da solução do concentrador*.

. A explosão ou a reação rápida envolve a evolução de óxidos nitrosos**.

CONCLUSÃO

Realizaram-se três testes operacionais nas caixas de luvas C.L.L.R. e C.L.C. com o objetivo de:

- determinar a sua funcionalidade em relação ao "layout" proposto,
- detectar problemas de vazamentos das soluções de processo,
- localizar possíveis perdas de vácuo nas linhas,
- verificar a operacionalidade do manual de operações de forma a torná-lo prático e eficiente,
- verificar a eficiência do sistema de vácuo.

Utilizaram-se nos testes uma solução aquosa de HNO_3 1M e uma solução orgânica de TBP30%/isopar. Selecionou-se operadores diferentes em cada teste, e os testes foram executados segundo os procedimentos descritos no manual de operação.

Os testes indicaram que as caixas de luvas C.L.L.R. e C.L.C., podem ser operadas segundo o manual de operações, de forma segura por pessoas da área ou afim e

que as operações nas caixas de luvas apresentaram um ótimo desempenho funcional.

Atualmente, a Supervisão de Química Quente está desenvolvendo pesquisas com o objetivo de estabelecer um processo de obtenção de ^{99}Mo a partir de combustíveis LEU de U_3Si_2 . Em seguida, após as devidas modificações da Instalação Celeste I, pretende-se utilizá-la para testes com materiais irradiados.

REFERÊNCIAS

[1] Gonçalves, M. A., Matsuda, H. T., Forbicini, S., Araújo, J. A. e Araújo, B. F., **Lavagem Contínua do Solvente Utilizado nos Processos de Separação Líquido-Líquido**, IPEN-Pub - .357, nov 1991.

[2] James, N. J. e Sheppard, G. T., **Red, Red oil Hazards in Nuclear Fuel Reprocessing**, Nuclear Engineering and Design, vol. 130, p. 59 - 69, 1991.

ABSTRACT

Solutions coming from the first cycle of the PUREX process have to be cleaned and concentrated to be kept and/or to be used in subsequent purification cycles. Due to the high toxic grade of certain α emitters, these operations are done in glove boxes and have to attend normal security laws, during the installation, as well as in the process itself. In the glove box process, the following relevant parameters were considered; facility in the cleaning and concentration process, as well as in its maintenance, "rework" lines and line redundancy to avoid cross contamination. The unit is in a test period and is part of the Instalação Celeste do IPEN/CNEN-SP.

Due to the interruption of the Instalação Celeste I activities, the unit ought to treat all the process solutions kept and will attend the purification of the actinides solutions coming from other separation processes.