

AVALIAÇÃO DE SOLVENTES PARA O TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

Christina A. L. G. O. Forbicini; Afonso S. T. Lobão; Bertha F. Araújo
 Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN-CNEN/SP
 Travessa R, 400 - Cidade Universitária
 05508-900, São Paulo, SP

RESUMO

O fator decisivo para este estudo foi o surgimento de fabricantes nacionais para solventes cujas propriedades físicas e químicas são comparáveis aos similares importados. Simulou-se, em laboratório, o 1º ciclo do processo PUREX, verificando-se o comportamento dos solventes nas etapas de extração e reversão, sendo esta última a mais crítica, pois a presença dos produtos de degradação do TBP (HDBP, H₂MBP e H₃PO₄) impede o retorno do urânio e do plutônio para a fase aquosa. Os estudos revelaram que o TBP fornecido pelo IEN e o diluente Isoparafina 17/21 (UNIPAR) são aceitáveis para o processo.

INTRODUÇÃO

O surgimento de fabricantes nacionais, para solventes que até então só eram encontrados no mercado externo, tornou-se um fator decisivo para o desenvolvimento deste estudo.

O fosfato de tri-n-butila (TBP) é o solvente de maior emprego na área de reprocessamento de combustíveis nucleares irradiados devido às suas características peculiares e compatíveis com o processo de extração para recuperação de urânio e plutônio.

O TBP é normalmente utilizado na proporção de 30% v/v em diluente inerte, sendo o mais comumente empregado o n-dodecano. Com a necessidade de substituição destes dois solventes por produtos nacionais, foram feitos testes de avaliação na instalação "mock-up" de reprocessamento da Supervisão de Química Quente do IPEN-CNEN/SP. Esta instalação simula o processo PUREX, sendo constituída por quatro misturadores-decantadores (M-D) do tipo CELESTE-I, operando fundamentalmente segundo o fluxograma da Figura 1.

Entretanto, observou-se que na etapa de reversão do urânio da fase orgânica para a fase aquosa, o somatório de vazões

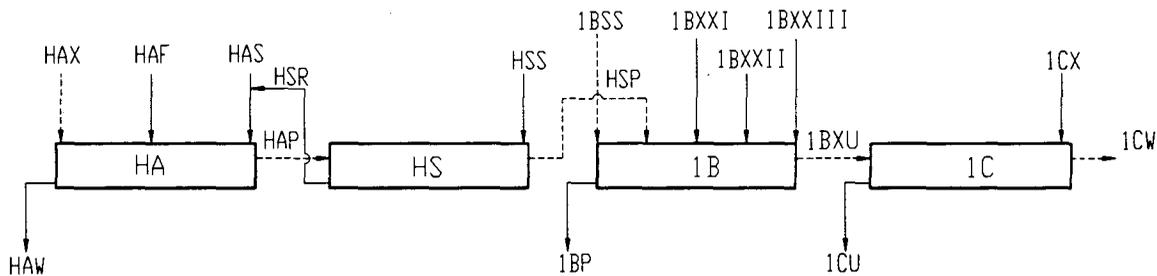
ultrapassava o limite de operação do M-D CELESTE-I. Assim, para essa etapa, optou-se pela utilização do M-D CELESTE-II [1,2,3], que é um equipamento com as mesmas características do M-D CELESTE-I, porém, com capacidade duplicada.

Foram avaliados dois TBP e um diluente de procedências distintas e que para este trabalho foram chamados de TBP-2, TBP-3 e DIL-2, respectivamente, sendo o TBP e o diluente importados denominados TBP-1 e DIL-1.

Um dos principais fatores que influencia no desempenho do TBP como agente extrator é a quantidade de produtos de degradação presente (HDBP, H₂MBP e H₃PO₄). Estes formam complexos estáveis com o urânio, plutônio e zircônio, principalmente, afetando tanto na etapa de extração, pela formação de "cruds" no M-D, quanto de reversão, pela retenção destes elementos na fase orgânica.

A lavagem do TBP com uma solução de carbonato de sódio 5% em peso reduz a concentração dos produtos de degradação, melhorando, conseqüentemente, a sua qualidade.

Finalizando os estudos, determinou-se a eficiência do processo comparando-se os perfis de concentração dos



	HAX	HAF	HAS	HSS	1BSS	1BXXI	1BXXII	1BXXIII	1CX
FLUXO (mL/h)	530	200	20	40	70	20	20	60	700
U-VI (g/L)		240.0							
Pu-IV (g/L)		0.075							
HNO ₃ (M)		3.0	5.0	1.0		1.0	0.5	0.2	0.01
U-IV (g/L)						10.0	5.0	0.5	
N ₂ H ₅ NO ₃ (M)						0.2	0.2	0.2	
TBP-DIL(%)	30				30				
ESTÁGIO	1	12	16	16	1	10	16	16	16

Figura 1 Fluxograma do 1º ciclo de extração utilizado na instalação CELESTE-I.

misturadores-decantadores de cada experimento com os perfis obtidos por programas de simulação do processo PUREX: URAPEX [3,4], PREDEX [8] e REEX [9], o que nos permite, também, verificar a adequação destes códigos computacionais aos resultados experimentais.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e reagentes. Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- misturador-decantador CELESTE-I
 - . 16 estágios
 - . volume da câmara de mistura: 6,7 mL
 - . volume da câmara de decantação: 17 mL
 - . volume útil total: 447 mL
- misturador-decantador CELESTE-II
 - . 16 estágios
 - . volume da câmara de mistura: 14,3 mL
 - . volume da câmara de decantação: 32,5 mL
 - . volume útil total: 781 mL
- motor de agitação do M-D CELESTE-I
 - . potência: 1/15 cv
 - . rotação: 0 a 3000 rpm
 - . marca: DIACTI (Brasil)
- motor de agitação do M-D CELESTE-II
 - . potência: 1/2 cv
 - . rotação: 0 a 3000 rpm
 - . marca: DIACTI, Brasil
- bomba dosadora de múltiplas cabeças
 - . potência: 1/15 cv
 - . marca: PARVALUX, Inglaterra

Os reagentes relacionados foram utilizados nos experimentos:

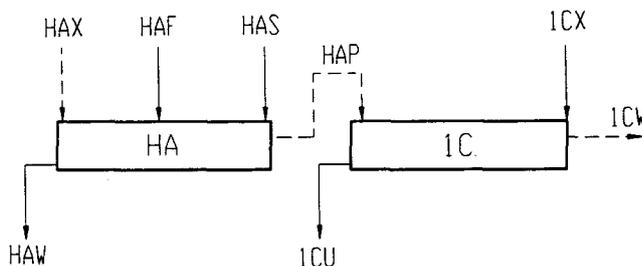
- fosfato de tri-n-butila (TBP-1)
 - . densidade (g/mL): 0,973
 - . índice de refração (n_D^{25}): 1,4245
 - . ponto de fusão (°C): -80
 - . calor específico (cal/g°C a 25°C): 0,41
 - . calor latente de vaporização (cal/gmol): 14
 - . ponto de ebulição, 760 mmHg (°C): 289
 - . ponto de ebulição, 1 mmHg (°C): 121
 - . pressão de vapor, 100°C (mmHg): 1,0
 - . pressão de vapor, 25°C (mmHg): 0,006
 - . ponto de fulgor (°C): 146
 - . viscosidade, 30°C (mP): 29,5
 - . viscosidade, 25°C (mP): 33,2
 - . viscosidade, 20°C (mP): 37,4
 - . solubilidade em H₂O, 25°C (g/L): 0,39
 - . solubilidade da água no TBP, 25°C (g/L): 64
 - . tensão superficial, 25°C (dina/cm): 25
 - . constante dielétrica: 7,97
 - . marca: E. MERCK
 - . procedência: Darmstadt, Alemanha
- n-dodecano (DIL-1)
 - . composição aproximada (%) [4]: C-11= 4,94
C-12= 46,67
C-13= 35,84
C-14= 12,06
 - . ponto de ebulição (°C): > 170
 - . ponto de fulgor (°C): > 60
 - . viscosidade (°C): < 6 cP
 - . tensão interfacial com a água (dina/cm): 10
 - . procedência: Alemanha
- fosfato de tri-n-butila (TBP-2)
 - . pureza (CG): 99,7
 - . acidez (mg KOH/100 g): 0,753
 - . H₂O (Karl Fischer): 0,10
 - . co₂ (Pt/Co): 60
 - . densidade (n_D^{20}): 0,976
 - . viscosidade (cP): 3,75
 - . marca: PXQ - Química e Tecnologia Ltda
Rio de Janeiro, RJ, Brasil

- isoparafina 17/21 (DIL-2)
 - . densidade 20/4: 0,753/0,763
 - . ponto de fulgor (°C): 57
 - . viscosidade (cSt) - 25°C: 1,53 / 40°C: 1,22
 - . acidez (mg KOH/100 mg): < 0,02
 - . tensão superficial, 25°C (dina/cm): 26,1
 - . procedência: UNIPAR - Com. e Dist. S/A
São Paulo, SP, Brasil
- fosfato de tri-n-butila (TBP-3)
 - . densidade (g/mL): 0,973
 - . tensão superficial, 25°C (dina/cm): 25,1
 - . procedência: IEN, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- ácido nítrico (HNO₃)
 - . grau analítico
 - . marca: E. MERCK, Brasil
- nitrato de urânio: preparado através da calcinação do DUA e dissolução do U₃O₈ com HNO₃.
- carbonato de sódio
 - . grau analítico
 - . marca: E. Merck, Brasil

Arranjo Experimental. Os experimentos foram realizados na instalação "mock-up" do Laboratório Frio da MQQ (Supervisão de Química Quente).

Na Figura 2 tem-se o esquema utilizado nos experimentos. Para a etapa de extração e lavagem utilizou-se o M-D CELESTE-I e para a reversão o M-D CELESTE-II.

Como nos experimentos só foram usadas soluções puras de nitrato de urânio, foi dispensado o uso de dois misturadores-decantadores, comuns no processo Purex. São eles o HS, cuja função é a lavagem da fase orgânica proveniente do HA para a retirada de produtos de fissão que foram extraídos, como o zircônio, e o 1B, onde é feita a reversão do plutônio.



	HAX	HAF	HAS	HAP	1CX
FLUXO (mL/h)	600	200	20	600	900
U-VI (g/L)		240,0			
HNO ₃ (M)		3,0	5,0		0,01
TBP-DIL(%)	30				
ESTÁGIO	1	12	16	1	16

Figura 2 Fluxograma utilizado nos experimentos de avaliação dos solventes.

DADOS EXPERIMENTAIS

Os testes de avaliação dos solventes foram realizados utilizando-se solução aquosa com 240 g U/L e acidez livre 3M. As condições de operação do M-D HA já foram testadas e confirmadas em experimentos anteriores na Supervisão.

Foram preparadas várias soluções orgânicas combinando os diferentes TBP e diluentes na proporção de 30% v/v de TBP em diluente. Todas as soluções foram analisadas antes e depois da lavagem com carbonato de sódio 5% em peso, para verificação do

teor do produto de degradação HDBP no TBP [5].

Na Tabela 1 tem-se o resultado das análises por cromatografia de íons e por cromatografia gasosa.

Com estes dados já se pode observar a qualidade dos produtos analisados. Verifica-se que o HDBP presente no TBP-2 não é eliminado na mesma proporção que nos outros após uma lavagem com o carbonato de sódio.

Tabela 1 Quantidade de HDBP nas soluções orgânicas preparadas com os diferentes TBP e diluentes.

SOLUÇÃO ORGÂNICA	HDBP (ppm)				
	TBP-1 DIL-1	TBP-2 DIL-1	TBP-2 DIL-2	TBP-3 DIL-1	TBP-3 DIL-2
original	28 ¹	225 ²	231 ²	237 ²	134 ²
lavada	<5 ¹	114 ²	127 ²	59 ²	77 ²

1 = cromatografia gasosa
2 = cromatografia de íons

Iniciando os estudos de avaliação dos solventes fez-se um experimento com o TBP-1 E DIL-1, para que se pudesse ter um referencial de eficiência para os experimentos subsequentes. O resultado, que se encontra na Figura 3, mostra um perfil característico de uma boa reversão.

No primeiro experimento com os novos solventes utilizou-se TBP-2 em DIL-1. Devido à alta concentração de HDBP, a extração do urânio apresentou um bom desempenho. Pela Figura 4 (reversão) pode-se verificar a perda de urânio para o rejeito orgânico, pois o complexo formado do urânio com o HDBP na fase orgânica não permite a sua reversão para a fase aquosa.

Para o segundo experimento utilizou-se o TBP-2 em DIL-2, não se verificando qualquer melhora no processo, sendo detectado urânio em todas as câmaras, demonstrando uma reversão inadequada (Figura 5).

No terceiro experimento temos o TBP-3 em DIL-1. O perfil de concentrações do 1º M-D (Figura 6) mostrou um bom comportamento dos solventes na extração. Pelo perfil de concentrações do 2º M-D (Figura 7), verifica-se, também, um bom desempenho na reversão, comparáveis aos obtidos com os solventes importados.

No quarto experimento, utilizando-se TBP-3 em DIL-2, verificou-se um comportamento muito bom do solvente, tanto na extração quanto na reversão (Figuras 8 e 9), indicando serem os dois solventes adequados para o emprego no processo.

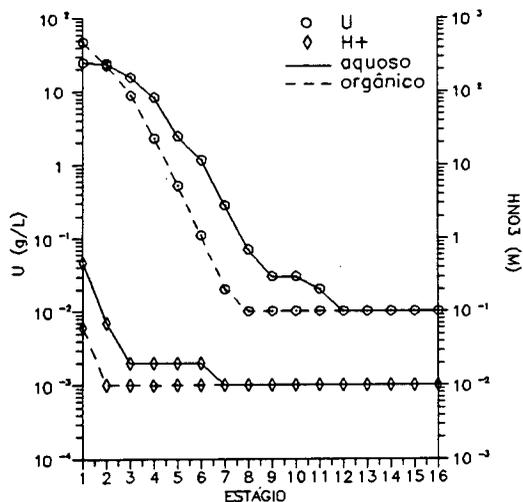


Figura 3 Perfil de concentrações do M-D CELESTE-II. Experimento 1: reversão Solventes: TBP-1 + DIL-1

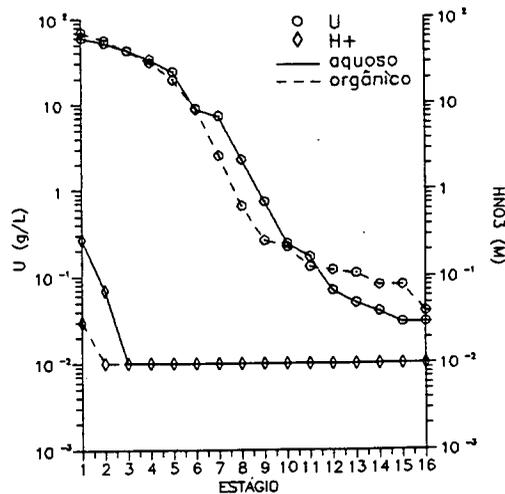


Figura 4 Perfil de concentrações do M-D CELESTE-II. Experimento 2: reversão Solventes: TBP-2 + DIL-1

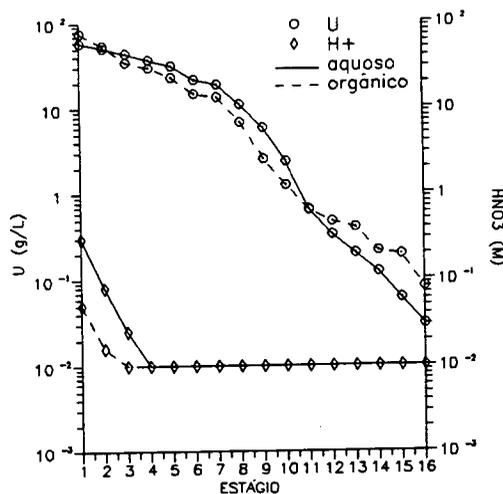


Figura 5 Perfil de concentrações do M-D CELESTE-II. Experimento 3: reversão Solventes: TBP-2 + DIL-2

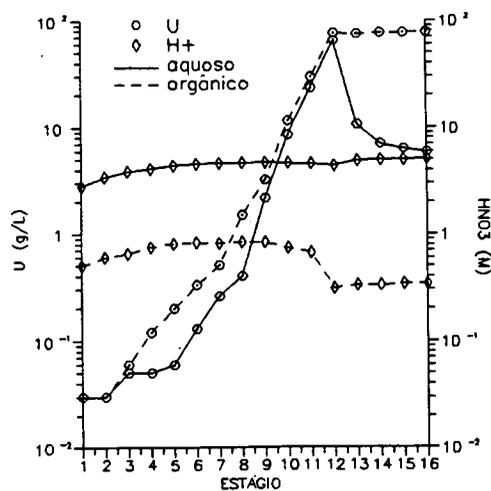


Figura 6 Perfil de concentrações do M-D CELESTE-I. Experimento 4: extração Solventes: TBP-3 + DIL-1

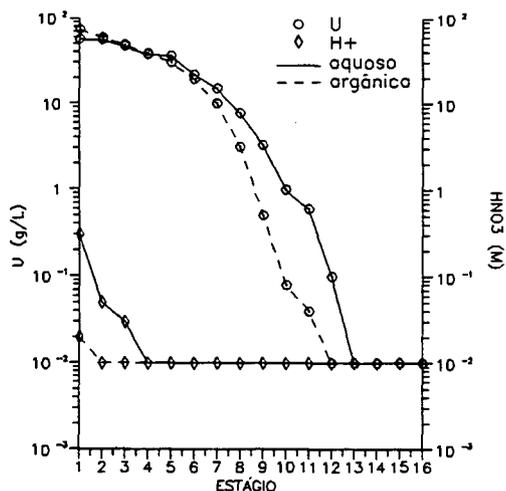


Figura 7 Perfil de concentrações do M-D CELESTE-II.
Experimento 4: reversão
Solventes: TBP-3 + DIL-1

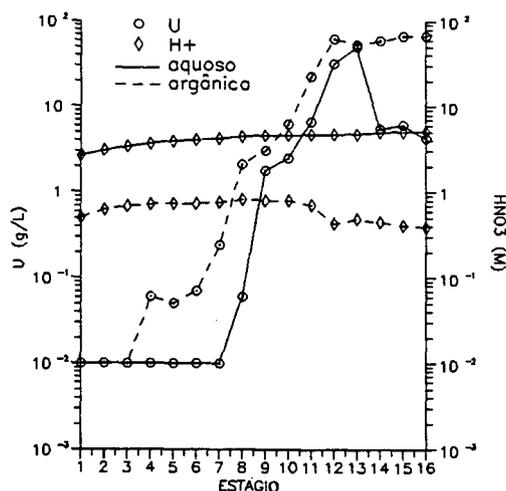


Figura 8 Perfil de concentrações do M-D CELESTE-I.
Experimento 5: extração
Solventes: TBP-3 + DIL-2

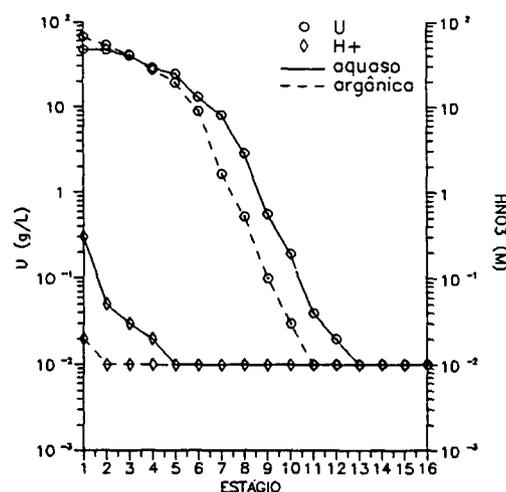


Figura 9 Perfil de concentrações do M-D CELESTE-II.
Experimento 5: reversão
Solventes: TBP-3 + DIL-2

CONCLUSÃO

Com os experimentos realizados neste trabalho, pode-se ter uma avaliação dos solventes nacionais que deverão substituir os produtos importados.

Concluiu-se que o TBP que apresentou as melhores condições para utilização no processo foi o TBP-3. O diluente DIL-2 também mostrou substituir adequadamente o DIL-1.

Verificou-se que o produto de degradação, no caso o HDBP, é responsável pelo mau desempenho do TBP, pois forma solvatos altamente estáveis na fase orgânica, causando, conseqüentemente, uma boa extração e uma péssima reversão do urânio. Acredita-se que várias lavagens consecutivas com carbonato de sódio possa diminuir o teor de HDBP no solvente, o que já vem sendo estudado na MQQ.

Para finalizar, fez-se uma comparação entre os perfis obtidos experimentalmente e os perfis simulados pelos programas URAPEX, PREDEX e REEX, podendo-se, desta forma, obter a eficiência alcançada na extração e na reversão.

Assim, tomando-se os perfis das Figuras 6 e 8, fez-se o ajuste pelos programas URAPEX, e PREDEX, para a etapa de extração.

Utilizando-se os perfis de concentrações das Figuras 3,4,5,7 e 8, fez-se o ajuste pelos programas URAPEX, e REEX para o processo de reversão.

Na Tabela 2 tem-se a eficiência obtida em todos os experimentos.

Tabela 2 Eficiência alcançada nos experimentos de extração e reversão obtida pelos programas de simulação do processo PUREX.

EXPERIMENTO	EFICIÊNCIA MÉDIA (%)			
	EXTRAÇÃO		REVERSÃO	
	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.
1			80	82,5
2			62,5	62,5
3			62,5	60
4	67,5	65	75	75
5	77,5	72,5	80	82,5

F.A.: fase aquosa
F.O.: fase orgânica

REFERÊNCIAS

- [1] CAMILO, R. L. Avaliação do misturador-decantador CELESTE-II. Relatório interno.
- [2] CAMILO, R.L.; GONÇALVES, M. A.; CARVALHO, E.I.; NAKAZONE, A.K.; ARAÚJO, B. F.; ARAÚJO, J.A. Avaliação de desempenho de misturadores-decantadores na extração de actínídeos. In: Anais do II Congresso Geral de Energia Nuclear. (Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Abril 24-29, 1988), Rio de Janeiro, Furnas Centrais Elétricas S/A, Vol. 2, p. 325-36.
- [5] FORBICINI, C. A. L. G. O. Avaliação do misturador-decantador CELESTE-II na etapa de reversão do 1º ciclo do processo PUREX. Relatório interno.
- [6] KUADA, T.A.; ALEM, C. M.; MATSUDA, H. T.; ARAUJO, B. F.; ARAUJO, J. A. Produtos de degradação do TBP. Separação e determinação por cromatografia gasosa. In: Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Química, (Fortaleza, Ce, Brasil, Outubro 6-10, 1985), Fortaleza, 1985.
- [7] OLIVEIRA, C.A.L.G. Normalização dos dados de equilíbrio do ácido nítrico, do rutênio e do zircônio no sistema de extração líquido-líquido TBP 20%-diluente/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. (Dissertação de mestrado), São Paulo, 1984.
- [8] PREDEX: An U - Pu concentration profile calculation code. NEA Data Bank, France, Jul. 1976.
- [9] REEX: Concentration profile calculation code for stripping. NEA Data Bank, France, Jul 1976.

ABSTRACT

Some national manufacturers of solvent for nuclear uses has appeared recently, producing TBP (tributyl phosphate), which physical and chemical properties are comparable to the imported one. The evaluation of this solvent and the diluent has been made by the simulation of the 1st PUREX cycle, at the extraction and stripping steps. Stripping is the most critical due to the presence of TBP degradation products, that form stable complexes with uranium, plutonium and zirconium in the organic phase. Studies have demonstrated that the TBP furnished by IEN-RJ and the diluent ISOPARAFFIN 17/21 from UNIPAR-SP are available for the solvent extraction process in the treatment of spent nuclear fuel.