

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DISTRIBUIÇÃO DO PRODUTO DE FISSÃO ZIRCÔNIO NAS
DIFERENTES FASES DO PROCESSO PUREX

Jane Shu

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre – Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

17/14

Orientadora: Dra. Bertha Floh de Araujo

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N
SÃO PAULO

1982

A

meus pais,

Jack,

Jaime,

Leandro

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

AGRADECIMENTOS

Bertha Floh de Araújo

José Adroaldo de Araújo

Harko Tamura Matsuda

Alcídio Abrão

Todos os colegas da Área de Reprocessamento e
do Centro de Engenharia Química.

Pela orientação, colaboração e in
centivo na execução deste trabalho.

III.1.4.	Nitrato de uranilo	26
III.2.	Equipamentos	27
III.3.	Métodos analíticos	28
III.3.1.	Determinação de ^{95}Zr por espec- trometria gama	28
III.3.2.	Determinação de zircônio por espectrofotometria de absorção molecular	28
III.3.3.	Determinação da acidez livre das soluções de zircônio	28
III.3.4.	Determinação da acidez livre das soluções de urânio	29
III.3.5.	Determinação potenciométrica de urânio	29
III.4.	Experimentos de extração	29
III.5.	Definição de alguns termos relacionados com a extração líquido-líquido	30
III.6.	Abreviações dos termos usados neste tra- balho	33
IV.	DADOS EXPERIMENTAIS	35
IV.1.	Tempo de equilíbrio na extração do zircô- nio com TBP 30% - varsol	36
IV.2.	Influência da concentração de zircônio e da acidez livre na fase aquosa de alimen- tação - Diagrama de equilíbrio	38
IV.3.	Influência da concentração de TBP no sol- vente na extração do zircônio	41
IV.4.	Influência da variação da relação volumé- trica entre as fases na extração do zir- cônio com TBP 30% - varsol	41
IV.5.	Influência da temperatura na extração do zircônio com TBP 30% - varsol	43
IV.6.	Efeito da concentração do agente salifi- cador na extração do zircônio com TBP 30% - varsol	45
IV.7.	Efeito da saturação do solvente em $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ na extração do zircônio com TBP 30% - varsol	47

IV.8.	Influência da concentração dos produtos de degradação do solvente na extração do zircônio com TBP 30% - varsol	50
V.	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	53
V.1.	Esquema para o tratamento de combustível de urânio irradiado	56
VI.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

" DISTRIBUIÇÃO DO PRODUTO DE FISSÃO ZIRCÔNIO NAS DIFERENTES
FASES DO PROCESSO PUREX "

JANE SHU

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o comportamento de extração do zircônio, de modo a conduzir a um aumento da descontaminação desse elemento nos esquemas de tratamento do combustível de urânio irradiado segundo o processo Purex.

A parte experimental consistiu na determinação dos parâmetros de extração do zircônio no sistema fosfato de tri-n-butila (TBP) - varsol - ácido nítrico - água, utilizando-se uma concentração de zircônio da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} M.

As variáveis estudadas foram: concentração de TBP, relação volumétrica entre as fases, influência da concentração do agente salificador e a saturação da fase orgânica em urânio. Verificou-se, também, a influência dos produtos de degradação do TBP sobre o comportamento de extração do zircônio.

Os resultados obtidos indicam que com um ajuste das variáveis do sistema de extração, o urânio pode ser convenientemente purificado com níveis mínimos de contaminação pelo zircônio.

" ZIRCONIUM BEHAVIOUR IN PUREX PROCESS SOLUTIONS "

JANE SHU

ABSTRACT

This paper deals with the extraction behaviour of zirconium, as fission product, in TBP/diluent- HNO_3 - H_2O systems, simulating Purex solutions. The main purpose is to attain an increasing in the zirconium decontamination factor by adjusting the extraction parameters.

Equilibrium diagram, TBP concentration, aqueous:organic ratio, salting-out effects and, uranium loading in the organic phase were the main factors studied. All these experiments had been made with zirconium in the 10^{-2} - 10^{-3} M concentration range. The extractant degradation products influence upon the zirconium behaviour was also verified.

With the obtained data it was possible to introduce some modification in the standard Purex flow-sheet in order to obtain the uranium product with higher zirconium decontamination.

I. INTRODUÇÃO

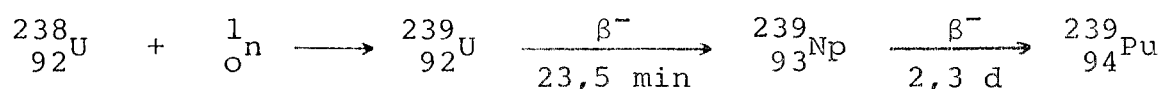
Considerando-se que a demanda de energia elétrica é cada vez maior, torna-se necessário que se desenvolvam fontes alternativas de energia, para se manter o desenvolvimento da tecnologia mundial. Assim, a energia nuclear surge como uma alternativa promissora podendo competir, em alguns países, com a energia gerada pelos combustíveis fósseis.

Conceitualmente, a geração núcleo-elétrica é obtida a partir da fissão dos núcleos dos elementos pesados. Entretanto, a grande vantagem da energia nuclear está na propriedade de certos elementos, dito férteis, em se transformarem em núcleos físséis. O combustível nuclear, numa associação de elementos físséis e férteis pode se automanter. Isto significa que, ao mesmo tempo em que o combustível é consumido pela queima dos elementos físséis, por reação de captura neutrônica dos elementos férteis, há a formação de novos núclídios físséis.

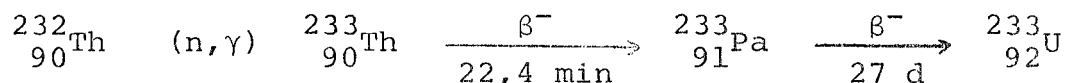
Nos reatores do tipo super-regeneradores, após a sua utilização na geração elétrica, o combustível apresenta um teor de elementos físséis maior que o existente an

tes da sua queima. Nesses casos, diz-se que a taxa de conversão é maior que a unidade. Esta característica única dos combustíveis nucleares torna a energia nuclear uma fonte quase que inesgotável de energia.

O plutônio, por exemplo, é um elemento artificial e físsil cuja formação é obtida quando da queima do urânio-238; o mesmo acontece com o urânio-233 obtido por intermédio do tório-232, segundo as reações:



e



Ao mesmo tempo em que se formam os produtos de irradiação neutrônica (${}^{239}\text{Pu}$ ou ${}^{233}\text{U}$) formam-se, também, os elementos provenientes da fissão. Alguns destes, possuem elevada seção de choque de absorção de nêutrons e, após certo tempo, passam a competir pelos nêutrons disponíveis no reator. Devido a esses produtos de fissão e ao seu conteúdo em elementos férteis e físséis, é necessário que após um certo tempo de uso, o combustível seja retirado do reator e reprocessado para posterior reutilização.

O reprocessamento é uma das fases do chamado ciclo do combustível nuclear (Figura 1)³⁰ e permite que um

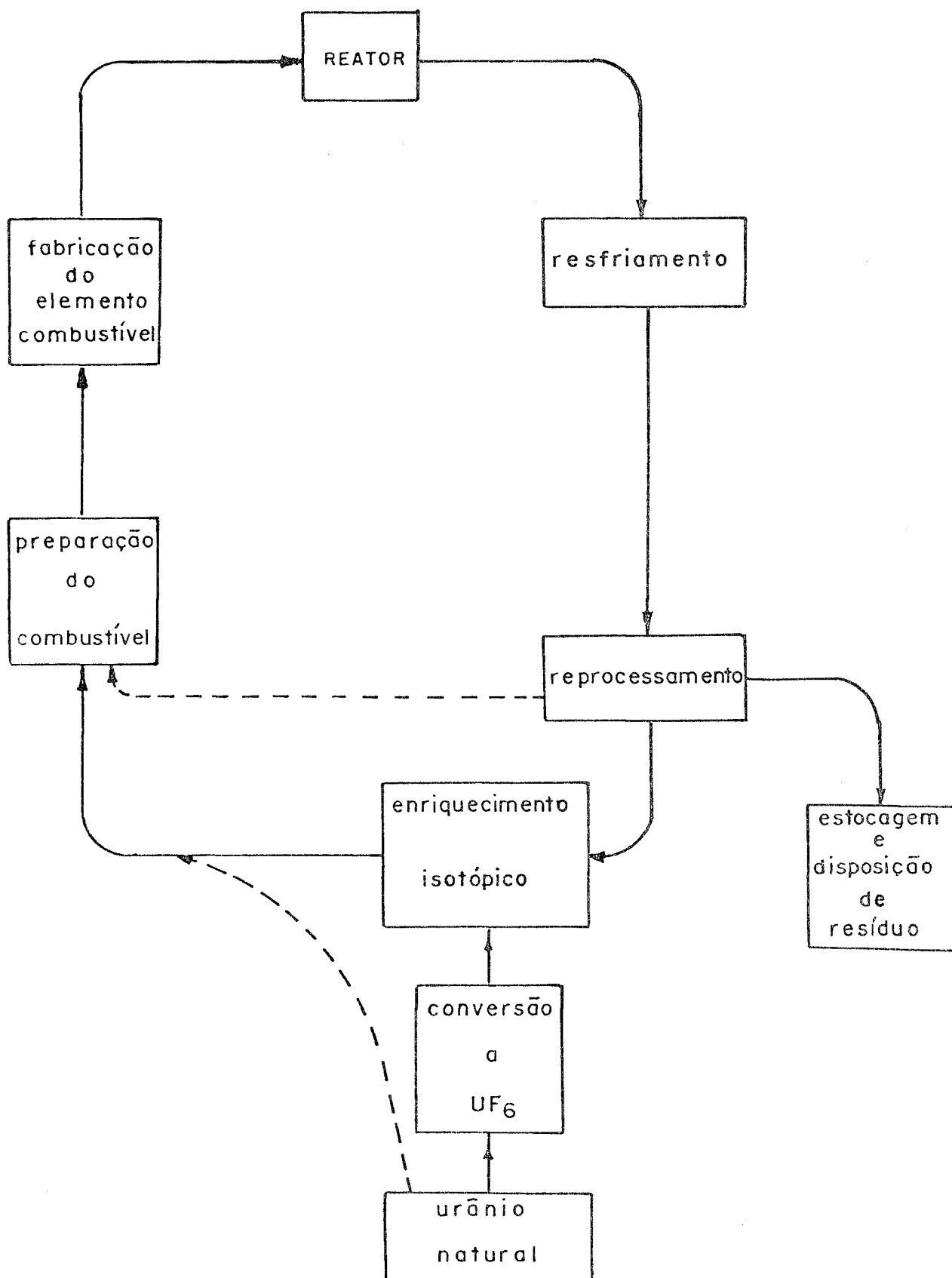


FIGURA 1 - Diagrama esquemático do ciclo do combustível.³⁰

combustível seja reconstituído para nova utilização. O reprocessamento visa, fundamentalmente:

- i) a recuperação dos materiais com valor econômico significativo: ^{235}U que não foi fissionado, o ^{239}Pu gerado e o ^{238}U que não foi consumido,
- ii) a eliminação dos produtos de fissão.

O tratamento do combustível gasto pode ser realizado por processos químicos e os chamados processos via seca ou pirometalúrgicos.

Este trabalho refere-se aos tratamentos químicos cujos aspectos principais serão descritos a seguir.

I.1. Reprocessamento

Diz-se que o combustível de urânio recuperado e purificado nas operações do reprocessamento químico, ou simplesmente reprocessamento, está em condições de ser reciclado quando a sua atividade β e γ estiver com um nível igual àquele do urânio natural*³.

No reprocessamento podem-se empregar todos os métodos químicos de separação existentes. Os fatores que de

* Atividade β do urânio natural: $0,67 \mu\text{Ci/g}$

Atividade γ do urânio natural: $0,16 \mu\text{Ci/g}$

cidirão na sua escolha caracterizam-se pelo tipo do reator e as especificações dos produtos. Assim, os parâmetros determinantes são:

- 1) o tipo de combustível
- 2) a taxa de queima do combustível
- 3) a radioatividade envolvida
- 4) a perda permissível de físséis e férteis
- 5) o custo global do processo.

Há diferenças entre as instalações químicas convencionais e as de reprocessamento. Nas primeiras, pode-se considerar como puro o produto contendo impurezas a níveis de traços. Com o reprocessamento, as impurezas devem ser reduzidas a níveis de partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb), além de ser indispensável a redução da atividade. As principais impurezas do combustível gasto são os produtos de fissão (P.F.) e os metais provenientes dos revestimentos do elemento combustível: zircônio, ferro, níquel, cromo.

A mistura dos nuclídios produzidos por fissão do ^{235}U presente no combustível irradiado cobre quase $2/3$ dos elementos da tabela periódica, com números atômicos variando de 30 (Zn) até 66 (Dy) e número de massa de 76 a 161.

Um combustível irradiado padrão ^{*6}, com as seguintes características:

* Combustível irradiado padrão - é o combustível considerado como base para os experimentos realizados neste trabalho.

- tipo de reator : água pressurizada
- taxa de queima : 33 000 Mwd/t
- fluxo de nêutrons térmicos : $3,2 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- período de resfriamento : 2 anos ,

tem na sua composição cerca de 3,5% de produto de fissão, em relação ao urânio total inicialmente presente; na Figura 2 ⁶ tem-se a distribuição desses P.F., em relação à massa e à atividade radioquímica.

Num processo para o tratamento de combustíveis irradiados, os limites para as perdas de materiais físeis e férteis devem ser da ordem de 0,1% e os valores dos fatores de descontaminação global * devem se situar entre 10^6 a 10^8 ^{44,47}.

Para preencher os requisitos citados, o processo de separação deve ser realizado com operações simples e seguras, específicas para a recuperação dos actinídeos e com um custo final compatível. Os reagentes empregados no processo devem ser estáveis frente à intensa atividade presente, sem que haja prejuízo na seletividade dos actinídeos.

No reprocessamento a técnica de separação mais usada é a extração por solventes orgânicos, que permite uma recuperação de mais de 99% dos actinídeos, com um grau

* Fator de descontaminação (F.D.) global: refere-se à redução da atividade específica dos produtos de fissão, do início para o fim do processo.

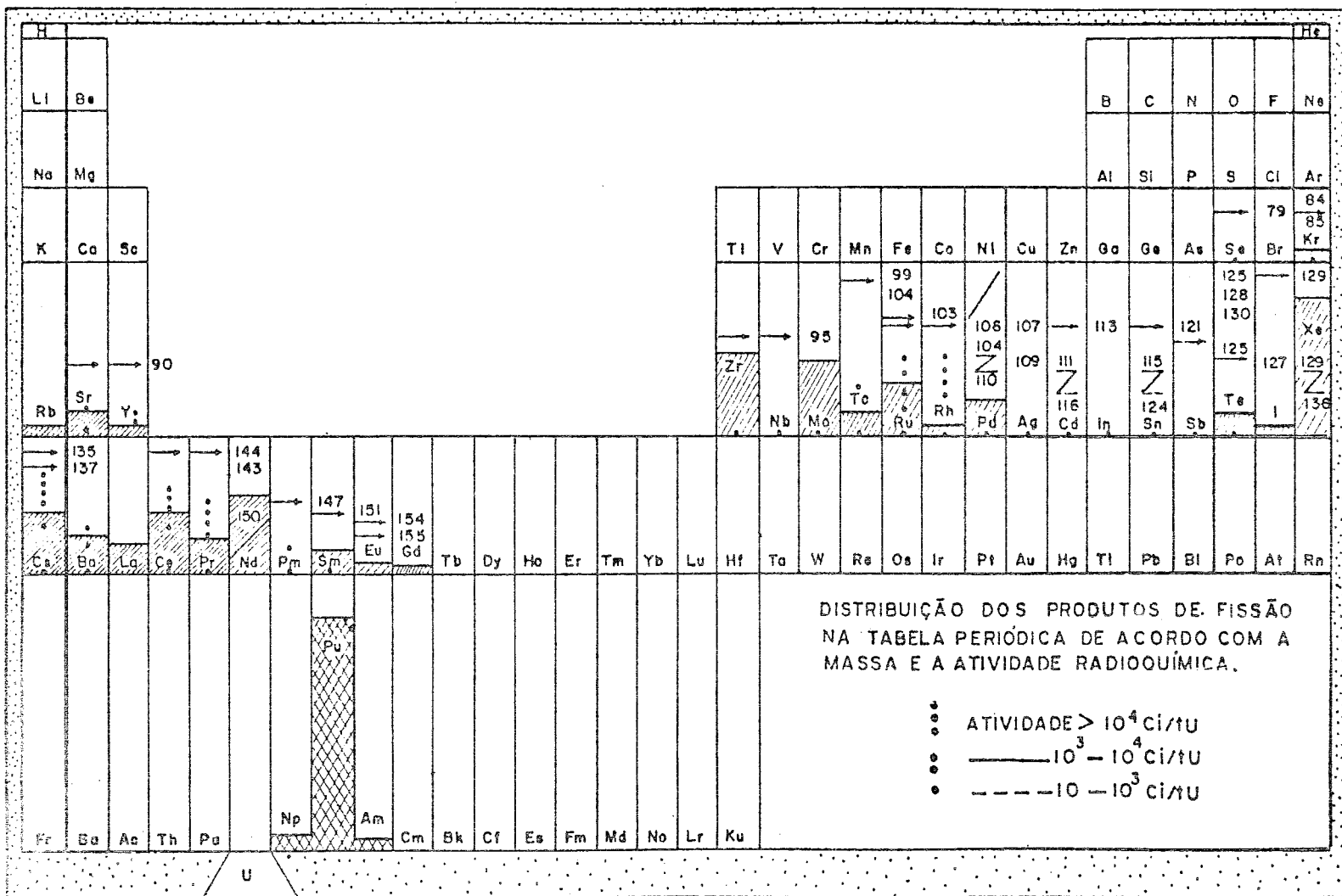


FIGURA 2: RENDIMENTO DE FISSÃO DE ACORDO COM O ELEMENTO.

de pureza adequado à refabricação do combustível.

O processo Purex (Plутonium Uranium Refining by Extraction) é o que conduz aos melhores resultados quanto ao volume de efluentes e à pureza dos produtos, além de ser suficientemente seguro quanto ao risco dos acidentes por criticalidade e inflamabilidade ^{7, 17, 18, 26, 28, 39, 54, 57}.

O processo Purex é um processo contínuo de extração líquido-líquido que usa o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator responsável pela extração dos nitratos de urânio(VI) e plutônio(IV); a maioria dos nitratos dos P.F. permanece nos efluentes.

A Figura 3 ³² mostra um fluxograma global do processo Purex, cujas fases principais podem ser resumidas:

Transporte: é o conjunto de operações que visa levar os elementos combustíveis do reator à unidade de tratamento.

Resfriamento ou desativação: permite a redução da atividade do combustível pelo decaimento dos produtos de fissão de meias-vidas curtas e intermediárias.

Operações preliminares ("Head-End"): promove a desmontagem do conjunto de elementos combustíveis, liberando-os dos revestimentos, pinos e acessórios. Na fase final, faz-se a dissolução nítrica obtendo-se uma solução clarificada que, ajustada nas condições indicadas pelo processo, passa a se constituir na solução de alimentação para a se.

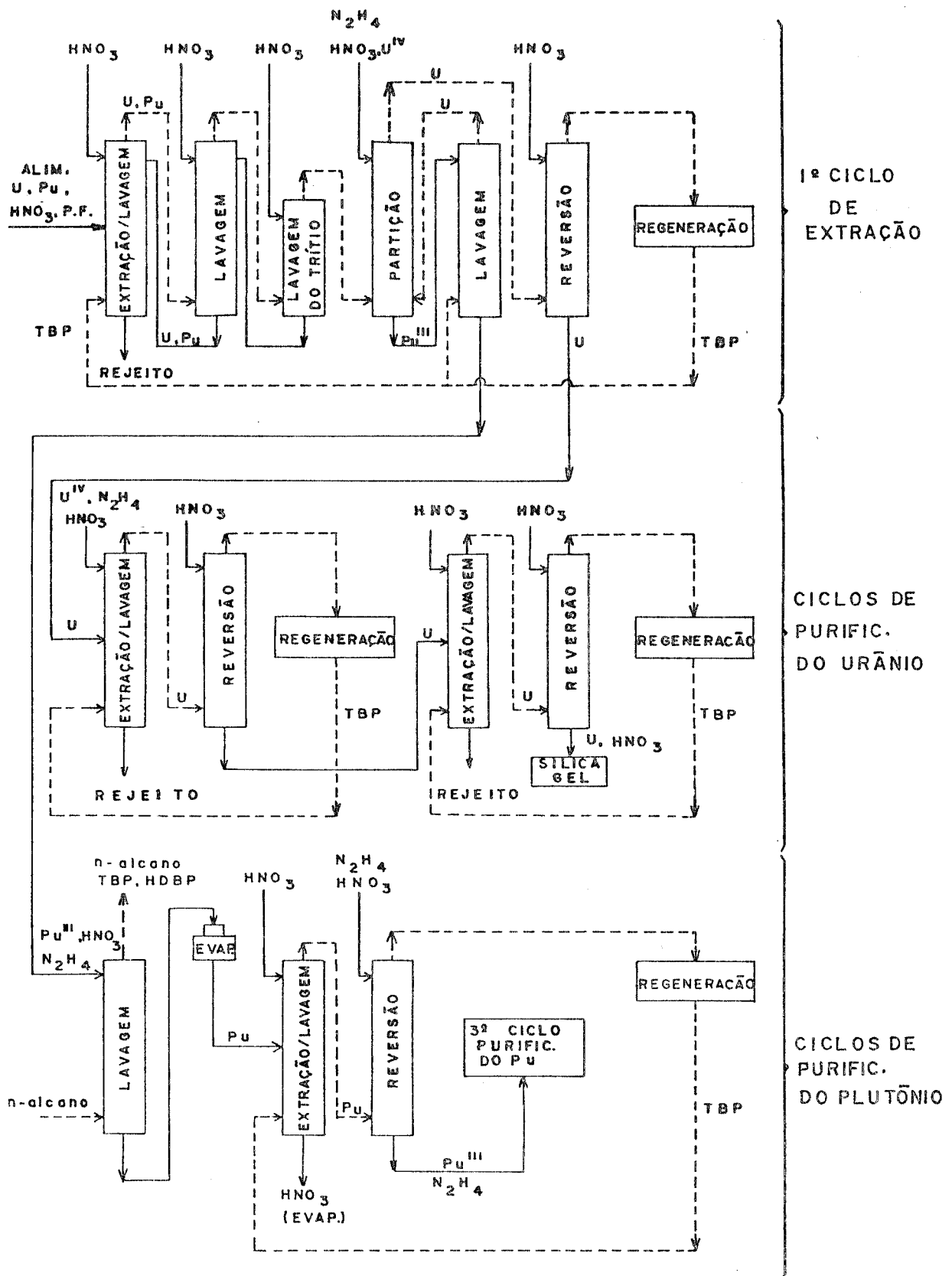


FIGURA 3 : FLUXOGRAMA DE PROCESSO PUREX PARA RECUPERAÇÃO DE URÂNIO E PLUTÔNIO DO COMBUSTÍVEL IRRADIADO. ³²

paração dos actinídios pelo TBP.

Ciclos de separação: é o conjunto de operações sucessivas, de extração, lavagem e reversão, que transferem os actinídios da mistura dos produtos de fissão para soluções finais em condições adequadas à refabricação do combustível. Em geral, nos processos atuais, utilizam-se:

- um ciclo de descontaminação conjunta e partição urânio e plutônio,
- dois ciclos de purificação para o urânio e,
- dois ciclos de purificação para o plutônio.

Ao final de cada ciclo, tanto o TBP quanto o HNO_3 são regenerados para posterior reciclagem.

Purificação final ("Tail-End"): conduz a descontaminação e concentração final dos produtos, além da sua transformação em formas químicas condizentes com as fases de refabricação.

Refabricação: é a fabricação do elemento combustível a partir dos produtos obtidos no reprocessamento.

I.1.1. Processo Purex

O processo Redox^{35, 43} foi o primeiro a utilizar a técnica de extração por solventes no tratamento de combustíveis irradiados. O agente extrator era a hexona e o nitrato de alumínio o agente salificador. Entretanto, o processo Redox foi abandonado devido aos problemas relacionados

com a formação de grandes volumes de resíduos e ao baixo ponto de fulgor do solvente.

Ao mesmo tempo (1948-1950), desenvolveu-se o processo Purex nos Laboratórios da Knolls Atomic Power (U.S. A.). Esse, foi avaliado em escala piloto nas instalações de Oak Ridge. Em 1954, em Savannah River e em 1956, em Hanford, realizaram-se as primeiras operações em escala industrial. A partir destes, até a presente data, o processo Purex vem sendo o preferido para a realização das operações de reprocessamento ^{17, 18, 19, 21, 22, 27, 28, 39}.

I.1.1.1. Descrição do processo Purex

A solução nítrica proveniente da dissolução do combustível é clarificada e filtrada, constituindo-se na alimentação do processo de extração, após o ajuste da concentração dos actinídeos e o acerto da acidez livre.

Todas as operações de separação são realizadas por contacto da fase aquosa com a fase orgânica, em fluxo de contra-corrente. Os contactores podem ser de diversos tipos, como: misturadores-decantadores, colunas pulsadas e extratores centrífugos.

No primeiro contactor o solvente, ao entrar em contacto com a solução de alimentação, extrai preferencialmente os nitratos do U(VI) e de Pu(IV), separando-os da maioria dos produtos de fissão que permanecem no resíduo a

quoso.

Em seguida, no segundo contactor procede-se a partição U-Pu por intermédio da adição de um agente redutor, que conduz o Pu(IV) a Pu(III), forma não extraível pelo TBP. O extrato orgânico, contendo a maior quantidade de U(VI), é alimentado num terceiro contactor onde ocorre a reversão do urânio para uma fase aquosa levemente acidulada em HNO_3 .

As soluções aquosas de plutônio (2º contactor) e a de urânio (3º contactor), separadamente, são submetidas a ciclos de extração adicionais, a fim de alcançarem a concentração e o grau de pureza necessários para cada um dos produtos.

I.2. Objetivo

O elemento zircônio, estudado neste trabalho, se encontra presente com relativa abundância em todas as soluções de processo Purex. Os seus complexos são extraídos pelo TBP no decorrer do processo de separação dos actinídeos. Embora a sua distribuição para a fase orgânica seja baixa, a sua contaminação é suficientemente elevada, causando dificuldades em relação à manipulação dos produtos recuperados. Assim, justifica-se o estudo do comportamento de extração do zircônio, principalmente, considerando-se a sua complexidade química.

A partir do conhecimento da distribuição do zircônio nas diferentes fases do tratamento do combustível irradiado, pode-se ajustar convenientemente as condições do processo e, assim, obter-se um grau elevado de descontaminação. É, justamente, este o objetivo deste trabalho: propor um esquema de tratamento de urânio e de combustíveis de urânio irradiados com condições adequadas para se obter um alto fator de descontaminação para o zircônio, sem alterar o rendimento de purificação do urânio.

II. O ZIRCÔNIO NAS DIVERSAS FASES DO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO

II.1. Características nucleares

O zircônio-95 pode ser formado pela fissão do urânio-235 por irradiação com nêutrons térmicos, com um rendimento de fissão de 6,3% ou por intermédio da reação de captura neutrônica do seu isótopo natural estável zircônio-94, cuja fração isotópica é de 17,4%³⁶. A reação de formação do zircônio-95 por captura neutrônica é, portanto:



As características nucleares do ${}^{95}_{\text{Zr}}$ são as seguintes⁵⁰:

- i) meia-vida de 65 dias
- ii) emissão β com seguintes energias: 0,364 MeV (54%)
0,40 MeV (43%)
- iii) emissão de radiação γ com as energias:
0,722 MeV (43%)
0,756 MeV (54%)

Devido à relação pai-filho e ao fato de que seus fatores de descontaminação no processo Purex são similares, o zircônio-95 e o nióbio-95 são, geralmente, considerados como um único produto de fissão (^{95}Zr - ^{95}Nb). Aproximadamente 70% da radioatividade gama total da solução de alimentação é atribuída ao par, sendo estes também responsáveis pela radioatividade gama residual nas linhas dos produtos no primeiro contactor ⁵⁷.

O nióbio é considerado como um produto de fissão secundário originado pelo decaimento do zircônio-95, com meia-vida de 35 dias. Em soluções aquosas, o nióbio existe sob os estados de oxidação +3 e +5, sendo este último predominante em soluções nítricas. É facilmente hidrolisado, forma complexos com os íons fluoreto, oxalato e sulfato e, provavelmente, existe em solução como colóide. É adsorvido prontamente em sólidos como MnO_2 , e sílica gel ^{16,20,24}.

II.2. Comportamento químico

O zircônio, presente nas soluções de processo, é proveniente em sua maior parte da dissolução parcial dos elementos estruturais e de revestimento do elemento combustível. Somente uma pequena fração origina-se do ^{95}Zr produzido pela fissão.

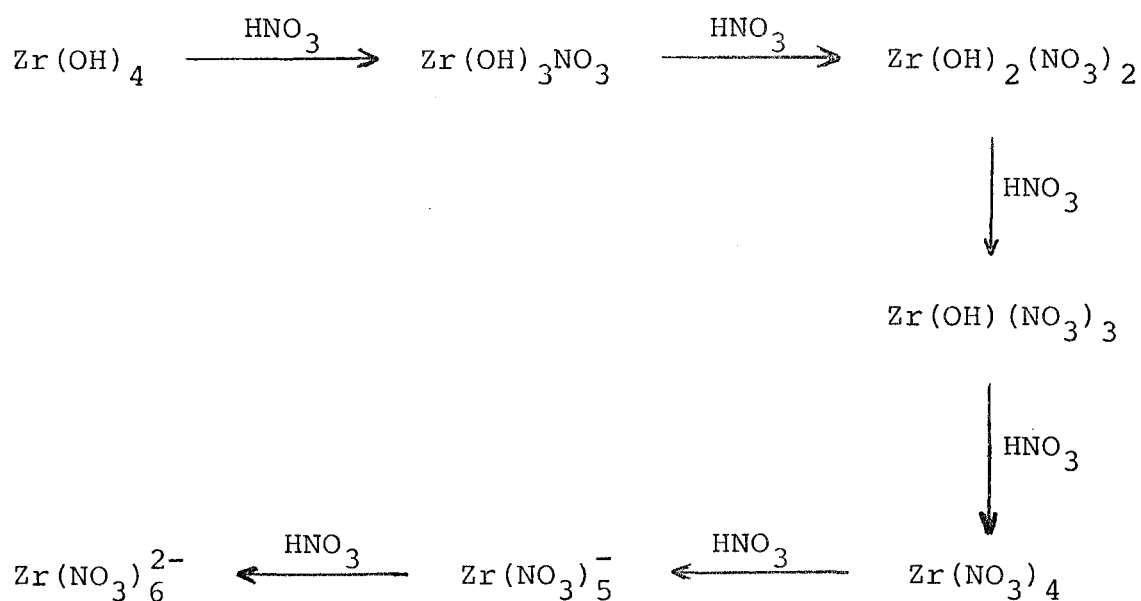
Nas primeiras fases do reprocessamento, onde é feita a liberação do combustível, uma parte da estrutura sofre um ataque químico, originando-se daí a massa de zircônio presente nas soluções, ou seja, 10^{-2} - 10^{-3} M.

O zircônio é um elemento de transição, altamente hidrolisável, que em soluções com acidez elevada existe como íon tetrapositivo ⁹.

Segundo PASCAL^{4 9}, a polimerização do zircônio ocorre em meio ácido diluído formando polímeros com um grande número de hidroxilas. Quando se encontra em meio ácido mais concentrado, há a formação de complexos aniônicos e catiônicos extremamente variados, dependendo do ânion do ácido, do grupo OH^- e das moléculas de água ^{4 5}.

As várias formas, sob as quais o zircônio existe nas soluções de processo, são pouco conhecidas devido à sua forte tendência a sofrer hidrólise, a formar complexos e a dar origem a uma grande variedade de formas coloidais^{3 3}.

NAYLOR^{4 5} verificou que em soluções nítricas, caso do processo Purex, o zircônio existe como uma série de complexos de diferentes graus de nitração e de hidrólise:



O equilíbrio entre as espécies é estabelecido rapidamente, deslocando-se com alta velocidade de reação. A proporção de cada uma das formas varia de acordo com a concentração de Zr, de HNO_3 e de NO_3^- ⁴⁵.

Na revisão bibliográfica realizada por SICZEK⁵³ observa-se que, na maioria dos trabalhos de separação de Zr pela técnica de extração por solvente, os dois compostos de zircônio que geralmente são considerados, em meio nítrico, são: o nitrato de zircônio pentahidratado $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, presente em soluções concentradas de ácido nítrico e, em soluções mais diluídas, o nitrato de zirconilo $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Em soluções em que a concentração de HNO_3 é baixa formam-se polímeros e complexos com predominância do grupo OH^- . Já, em soluções com concentração de HNO_3 mais ele

vada os grupos hidroxilas são deslocados pelos grupos nitratos. Em soluções com uma concentração de íon NO_3^- de aproximadamente 5 M, a maioria do zircônio está sob a forma de complexos tetranitrato, embora existam outras formas em equilíbrio ^{45, 53}.

Essa afinidade à reação de hidrólise, conduz à formação de cadeias de polímeros, altamente insolúveis que são indesejáveis nos ciclos de separação e purificação. Apresenta-se ainda, a desvantagem adicional da presença de uma grande quantidade de sólidos em suspensão.

Os compostos poliméricos de zircônio afetam, significativamente, o comportamento químico do elemento nas fases aquosa e orgânica do processo Purex. Esses são formados em quantidades não desprezíveis em soluções, onde a concentração de zircônio é maior que 10^{-4} M ⁵³.

Verificou-se a existência de algumas espécies poliméricas extraíveis, como por exemplo, os sulfato e hidroxo-polímeros de zircônio ³¹.

Os trabalhos realizados por MAILEN^{40, 41} e SICZEK⁵³ mostraram que o oxo-polímero de zircônio não é extraível; sua formação dá-se em soluções nítricas onde a concentração de zircônio é maior que 10^{-2} M e, não se encontra em equilíbrio com as formas monoméricas.

O zircônio adsorve-se facilmente em sólidos e seu acúmulo nas interfaces e nas câmaras dos contactores po

de causar problemas para o processo, por dificuldades de operação e pelo decréscimo causado na descontaminação de outros produtos de fissão.

Aproveita-se a propriedade de adsorção em sólidos do zircônio para se conseguir uma pré-descontaminação nos tratamentos preliminares à extração. Nesta fase são comuns os tratamentos com MnO_2 ou PbO_2 , onde há a adsorção de zircônio e/ou de rutênio^{2,3}. Nas linhas de purificação dos produtos intercalam-se colunas de sílica-gel a fim de se remover o zircônio remanescente¹¹.

De um modo geral, a maior parte das espécies de zircônio não causam problemas durante o processo, entretanto, a pequena fração restante é de comportamento complexo, sendo responsável pelas restrições causadas à sua descontaminação. Este comportamento anormal não é suficientemente claro. Verificou-se que as limitações do fator de descontaminação do zircônio são também devidas à ação complexante dos produtos de degradação do solvente^{12,44} e à presença de materiais coloidais que se associam com o zircônio, dificultando a sua remoção das fases orgânicas.

Devido às condições de processo, o solvente sofre hidrólise e radiólise durante o reprocessamento. A grande atividade presente é a principal causa dessa decomposição^{13,48}.

NAYLOR⁴⁶ e SICZEK^{52,53} verificaram que os produtos de degradação do agente extrator TBP são, predomi-

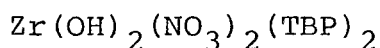
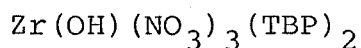
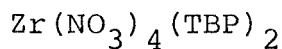
nantemente, os fosfatos ácidos: fosfato de di-butila (HDBP), fosfato de mono-butila (H_2MBP) e o ácido fosfórico (H_3PO_4). Além desses, encontram-se nitratos orgânicos, nitro-parafinas, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos como produtos de degradação do diluente (n-dodecano, querosene desodorizada) mais comumente empregado junto com o TBP.

Muitos pesquisadores procuraram determinar a natureza dos produtos de degradação do solvente, cujas presenças nas soluções de processo levam à redução do fator de descontaminação do zircônio no produto urânio ^{4, 5, 10, 22}.

O DBP e o MBP complexam o zircônio provocando a sua retenção na F.O.; também formam-se precipitados nas interfaces. Ambos são causados pelo aumento da exposição do TBP à radiação ^{4, 2, 5, 2}.

LANE³⁴, HUGGARD e WARNER²⁵ e BLAKE⁸, estudando a decomposição do diluente, concluíram que a retenção do zircônio não era somente devido aos produtos primários de degradação. Essa retenção poderia ser atribuída à ação complexante do ácido hidroxâmico, produto secundário de degradação, formado pelo ataque químico ou radiolítico, de um ou mais produtos primários de degradação. Entretanto, esta hipótese é pouco provável, pois, a concentração do ácido hidroxâmico é da ordem de 10^{-6} M.

De acordo com a composição do meio, o zircônio pode ser extraído para a fase orgânica de TBP/diluyente sob as formas de di, tri ou tetranitrato ^{14, 38, 55, 56}:



II.3. Diminuição da extração do zircônio como produto de fissão na extração dos actinídeos com TBP/diluyente

As soluções de reprocessamento, provenientes das operações preliminares, contêm sólidos em suspensão, em sua maioria de fácil remoção, excetuando-se os compostos formados por espécies complexas de zircônio e rutênio.

Os métodos mais simples empregados para a eliminação desses sólidos das soluções de processo são a centrifugação e a filtração. Contudo, pela alta atividade das soluções, essas operações tornam-se extremamente delicadas e de riscos potenciais, além do baixo rendimento dessas operações³³. Recomendam-se outros meios para a redução desses sólidos, como, por exemplo, os relatados a seguir.

II.3.1. Pré-tratamento das soluções de dissolução do combustível irradiado

Até a presente data, os pré-tratamentos²³ empregados para o aumento da descontaminação do zircônio das soluções de urânio e de plutônio mostraram-se pouco satisfatórios, excetuando-se aquele da adição do íon fluoreto, feito em Marcoule³⁷ (França). O seu uso, entretanto, causa danos de corrosão, além de inibir a extração do plutônio. Sua utilização só é recomendada para o processamento de combustíveis com baixo teor de plutônio e em instalações cujos materiais de construção sejam refratários ao fluoreto.

Dos estudos de SWANSON⁵⁸, em 1971, conclui-se que há uma boa descontaminação do zircônio com a adição de ácido oxálico, ácido etileno-diamino tetraacético (EDTA) e zircônio inativo às soluções de alimentação.

Outra forma de se eliminar o zircônio, é a adição de agentes complexantes às soluções orgânicas de processo, de modo a evitar a formação de complexos de zircônio-produtos de degradação do solvente. Íons de escândio e molibdênio^{15,59} são os mais indicados como complexantes.

WALLACE e POLLOCK⁶⁰ conseguiram uma redução na extração de ^{95}Zr - ^{95}Nb e ^{106}Ru pelo TBP, mediante a adição de macroquantidades de compostos de nióbio às soluções de alimentação. Mas, é necessário que todo o plutônio seja oxidado a Pu(VI), pois, o Pu(III) e Pu(IV) são quantitativamen

te co-precipitados com o Nb_2O_5 .

O pré-tratamento das soluções de processo com permanganato foi estudado por FEBER¹⁶ que obteve uma remoção de 90-95% dos produtos de fissão Zr, Nb, Ru e I.

II.3.2. Diminuição da extração do zircônio por TBP-diluyente pela variação das condições do sistema

ALCOCK e colaboradores² estudaram a extração do zircônio com TBP 19% - querosene de soluções de ácido nítrico, de ácido nítrico com nitrato não extraível ($NaNO_3$) e de ácido nítrico em presença de nitrato extraível, $UO_2(NO_3)_2$. Verificaram que há um aumento da distribuição do zircônio com a elevação da acidez; a substituição do $NaNO_3$ pelo HNO_3 não afeta a distribuição do zircônio, enquanto que a presença do nitrato de urânio diminui a extração do zircônio.

No estudo realizado por BRUCE¹² sobre a extração dos P.F. (Ru, I, Zr-Nb), a distribuição do zircônio aumenta à medida que a concentração do TBP aumenta, a uma saturação constante de urânio no solvente. Também, foi verificado o efeito do nitrato de sódio sobre a extração do zircônio nas concentrações de 0 a 3 M. Os resultados indicaram que a extração do zircônio aumenta de um fator de 4.

ADAMSKII¹ estudou a influência do ácido nítrico na extração do zircônio em TBP 20% - hidrocarboneto saturado, empregando o ácido nítrico em 5 concentrações (0,2;

0,5; 1; 2; 4): observou que há um aumento na distribuição do zircônio no sentido da maior acidez. O mesmo efeito foi verificado por BRUCE^{1 2}, variando a concentração do ácido nítrico no intervalo de 1 a 5 M, obtendo um aumento na extração do zircônio de um fator de 10.

SHEVCHENKO e FEDOROV^{5 1}, KARRAKER^{2 9}, ADAMSKII¹, BRUCE^{1 2} e SIDDALL^{5 4} estudaram a extração do zircônio no sistema TBP/diluyente-HNO₃, em função da temperatura. Os resultados mostraram que a distribuição do zircônio aumenta à medida em que se eleva a temperatura, na faixa de 20 °C a 80 °C.

Uma pequena adição de nitrato de uranilo (10 a 20 gU/l) à solução aquosa reduz o coeficiente de distribuição do zircônio¹. O mesmo efeito foi verificado por BRUCE^{1 2}, que obteve uma diminuição na extração do zircônio de um fator de 3,6, aumentando a saturação do solvente de 37% para 84%.

III. REAGENTES. EQUIPAMENTOS. MÉTODOS ANALÍTICOS

III.1. Reagentes

III.1.1. Solução estoque de zircônio

A solução foi preparada por dissolução com água destilada do oxicloreto de zirconila octahidratado.

Concentração de zircônio: 10^{-2} M.

Acidez livre: 1 M.

III.1.2. Solução traçadora de zircônio-95

Amostras de Zircaloy 2 foram irradiadas durante o período de um mês no reator IEA-R1 a um fluxo neutrônico térmico médio de 10^{13} n/cm²s, para se obter o nuclídeo ⁹⁵Zr. O material irradiado foi submetido à fusão com piro-sulfato de potássio, sendo em seguida retomado em meio nítrico.

Atividade da solução: 2×10^3 cps/ml.

Acidez: 10 M.

III.1.3. Fase orgânica

Agente extrator: fosfato de tri-n-butila (TBP), marca E. Merck, Darmstadt, Alemanha Ocidental.

Diluyente: varsol, procedência: Esso Standard do Brasil, com composição aproximada de 18% de hidrocarbonetos aromáticos, 42% de hidrocarbonetos parafínicos e 40% de hidrocarbonetos naftênicos. Utilizado diretamente na preparação das fases orgânicas sem qualquer tratamento prévio.

As fases orgânicas antes de serem utilizadas nos experimentos de extração foram pré-equilibradas com o mesmo volume de soluções de HNO_3 de igual concentração às das fases aquosas de alimentação.

III.1.4. Nitrato de urânio

As soluções foram preparadas a partir do U_3O_8 proveniente da calcinação do diuranato de amônio (DUA) de pureza nuclear, obtido na Instalação Piloto de Purificação de Urânio do Centro de Engenharia Química.

As soluções utilizadas nos experimentos foram obtidas, partindo-se da solução estoque de concentração de 238,64 gU/l e acidez livre 3 M, por diluição e ajuste das

concentrações de urânio e do ácido nítrico.

III.2. Equipamentos

- Sistema de detecção gama constituído por um analisador de pulsos de 4096 canais, com detector semi-condutor de Germânio-Lítio; procedência: Ortec Inc., Oak Ridge, U.S.A.

- Espectrofotômetro de feixe duplo modelo 356, munido de unidade registradora; procedência: Hitachi-Perkin Elmer, Japão.

- Os experimentos de extração foram realizados em funis de separação cilíndricos com motor para agitação mecânica e hastes de vidro, marca Janke & Kunkel, Alemanha.

- Tacômetro e cronômetro, marca Jaquet, Suíça.

- Banho termostaticado, marca Haake N3, Alemanha.

III.3. Métodos analíticos

III.3.1. Determinação de ^{95}Zr por espectrometria gama

Nesta determinação tomou-se a área integral correspondente à região do fotopico característico do nuclídio de 0,756 MeV de energia do ^{95}Zr .

III.3.2. Determinação de zircônio por espectrofotometria de absorção molecular

As determinações foram realizadas após complexação do zircônio em meio clorídrico com MORINA 0,2% em álcool etílico. Procedeu-se à leitura em $\lambda = 415 \text{ nm}$, em células de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico.

III.3.3. Determinação da acidez livre das soluções de zircônio

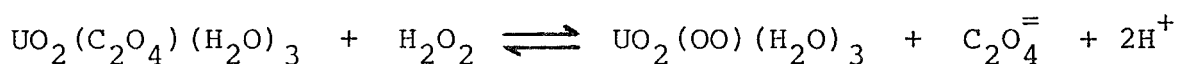
Foi realizada por titulação com NaOH, após complexação do zircônio.

III.3.4. Determinação da acidez livre das soluções de urânio

Foi determinada por titulação com NaOH após a complexação do íon urânio com oxalato de potássio.

III.3.5. Determinação potenciométrica do urânio

O método baseia-se na complexação prévia do íon urânio com o oxalato de potássio. A análise do urânio é feita por titulação potenciométrica indireta dos íons H^+ liberados na reação de formação de peruranato:



1 ml da solução de NaOH 0,1 N = 11,9 mg de U

Intervalo de determinação: 5 a 200 mg de U

III.4. Experimentos de extração

Em todos os experimentos procedeu-se o contato entre as duas fases a 25 °C, com velocidade de agitação controlada por tacômetro e tempo de agitação com o cronômetro. Após a decantação das fases, filtrou-se sobre papel de

filtro, determinando-se a concentração do zircônio ou a atividade do ^{95}Zr em cada uma das fases.

III.5. Definição de alguns termos relacionados com a extração líquido-líquido

A regra de Gibbs referente a fenômenos de distribuição de fases aplica-se satisfatoriamente às técnicas de separação líquido-líquido.

Agitando-se uma solução de um sal metálico com um solvente orgânico imiscível, este sal ou seus íons distribuir-se-ão entre as fases líquidas. Neste fenômeno de transferência o potencial químico da espécie na fase orgânica sofre um acréscimo progressivo, diminuindo em igual proporção na fase aquosa. Ao igualarem-se os potenciais, não mais ocorrerá qualquer transferência da espécie entre as fases, instalando-se conseqüentemente, um equilíbrio.

Para as condições descritas, a regra de Gibbs: $P + V = C + 2$, onde: $P = n^{\circ}$ de fases, $V =$ graus de liberdade e $C = n^{\circ}$ de componentes, representará um sistema onde conhecendo-se a concentração do soluto em uma das fases, automaticamente estará fixada a concentração na outra fase. Isto é, tem-se para uma dada pressão e temperatura, um único grau de liberdade para a partição de um soluto entre duas fases. Portanto, o sistema será função da espécie química.

A relação entre as concentrações do soluto em cada uma das fases pode ser descrita pela lei empírica de Berthelot e Jungfleish, que demonstraram que esta razão é uma constante, independente da quantidade total do soluto \underline{X} . A lei de Berthelot e Jungfleish é expressa por:

$$K_D = \frac{[X]^o}{[X]_a}$$

onde: K_D = coeficiente de partição do soluto X
 $[X]^o$ = concentração de X na F.O.
 $[X]_a$ = concentração de X na F.A.

Termodinamicamente esta expressão não é correta e é igualmente falha quando ocorrem reações químicas entre o soluto e o agente extrator, pois as espécies diferem em composição nas fases líquidas e, em consequência, os seus coeficientes de atividade. Estes deixam de influenciar quando pelo menos a sua relação é constante.

Apesar das restrições, os desvios são pequenos e não se constituem em erro, quando de aplicações práticas. O emprego de \underline{D} como medida de um sistema de extração reflete convenientemente o seu comportamento, sendo válido o uso dos termos: razão de distribuição ou coeficiente de distribuição, que o definem.

Razão de distribuição (D) é, portanto, a relação estequiométrica de distribuição do soluto entre as fases orgânica e aquosa, ou seja:

$$D = \frac{\text{concentração total do soluto na F.O.}}{\text{concentração total do soluto na F.A.}}$$

D se presta à avaliação prática de um sistema de extração quando a relação volumétrica entre as fases é igual a unidade.

Porcentagem de extração (%E) é uma outra unidade prática de medida da distribuição de uma espécie num sistema de extração. Relaciona-se com D pela seguinte expressão:

$$\%E = \frac{100 D}{D + (V_a/V_o)}$$

onde V_a e V_o são, respectivamente, os volumes de F.A. e de F.O.

Fator de descontaminação (F.D.): em reprocessamento costuma-se definir como F.D. de um produto de fissão, a relação entre suas atividades específicas no combustível irradiado e no produto do tratamento químico deste combustível (U, Pu ou Th).

$$\text{F.D. (P.F.)} = \frac{\text{atividade específica antes do tratamento químico}}{\text{atividade específica no produto}}$$

A proporção que um constituinte A é extraído para uma fase orgânica em um único equilíbrio, não depende só do coeficiente de distribuição. Depende também dos constituintes da fase aquosa, da relação volumétrica entre as fases, da concentração do agente extrator e de outros parâmetros relativos aos equipamentos de extração.

A separação completa de dois ou mais constituintes supõe a extração total e exclusiva de um deles. Somente em casos excepcionais consegue-se este resultado com um único estágio de extração. Usam-se ensaios descontínuos para o estudo do comportamento de um dado sistema. Os resultados em um único estágio são extrapolados por expressões matemáticas, por métodos gráficos tipo Mc Cabe-Thiele e por métodos proporcionais de aumento de escala. Desta maneira, consegue-se em cada fase, as condições adequadas para a elaboração do esquema do processo de separação.

III.6. Abreviações dos termos usados neste trabalho

Abaixo relacionam-se as abreviações dos termos mais usados na parte experimental deste trabalho, com o seu respectivo significado.

F.A. = fase aquosa

F.O. = fase orgânica

- $[H]_a$ = concentração de HNO_3 nas soluções (M)
- $[Zr]_a$ = concentração de zircônio nas soluções aquosas (M)
- $[S]_a$ = concentração do agente salificador ($NaNO_3$) na F.A.
- $[TBP]^o$ = concentração de TBP na F.O. (% v/v)
- T = temperatura do experimento (oC)
- t = tempo de contato entre as fases (min.)
- v = velocidade de agitação (rpm)
- R_a^o = relação entre os volumes da F.A. e F.O.
- $D_{(Zr)}$ = razão de distribuição do zircônio
- %E = porcentagem de extração.

IV. DADOS EXPERIMENTAIS

A simulação das condições reais de um dado sistema pode ser realizada por meio do uso de soluções marcadas com um traçador da espécie em estudo. Em trabalhos nos quais se tem elevada radioatividade e/ou complexidade química é indicado que estes se iniciem com condições as mais simples possíveis. Neste trabalho adotou-se esse procedimento, ou seja, foi verificada a influência de cada parâmetro, individualmente, usando-se a melhor condição da variável estudada para o experimento seguinte. Todo o trabalho experimental teve como base o combustível padrão, conforme as características descritas no item I.1.

Considerando-se as condições de extração máxima do zircônio e, com as verificações realizadas em níveis de menor extração, podem-se tirar conclusões de modo a se separar o urânio em situações em que o zircônio é menos extraído. Também, mesmo que haja contaminação do zircônio na fase orgânica, este pode ser removido desde que as condições sejam ajustadas. Deste modo, a parte experimental teve, inicialmente, um estudo do tempo de equilíbrio, passando-se, sucessivamente, às verificações das influências da acidez e concentração do zircônio na fase aquosa, da concentração da

fase orgânica, do volume relativo entre fase aquosa e orgânica, da temperatura, da saturação do solvente e, por fim, da influência dos produtos de degradação do solvente sobre a distribuição e retenção do zircônio.

Os resultados experimentais serão representados por meio de gráficos ou de tabelas considerando-se a distribuição (D) ou a percentagem de extração (%E) do zircônio como as respostas avaliadoras do sistema.

IV.1. Tempo de equilíbrio na extração do zircônio com TBP-varsol

Inicialmente determinou-se o tempo necessário para que a condição de equilíbrio entre as fases fosse alcançado.

Utilizou-se, para este experimento, uma fase aquosa de alimentação contendo zircônio ($1,2 \times 10^{-3}$ M) em HNO_3 (3 M), fase orgânica TBP 30% - varsol, à temperatura de 25 °C, velocidade de agitação de 1500 rpm e relação volumétrica unitária, variando-se o tempo de contato entre 1 e 20 minutos.

Observando-se a Figura 4, verifica-se que o equilíbrio se estabelece em 5 minutos. Por esta razão em todos os experimentos subsequentes o tempo de contato foi de 5 minutos.

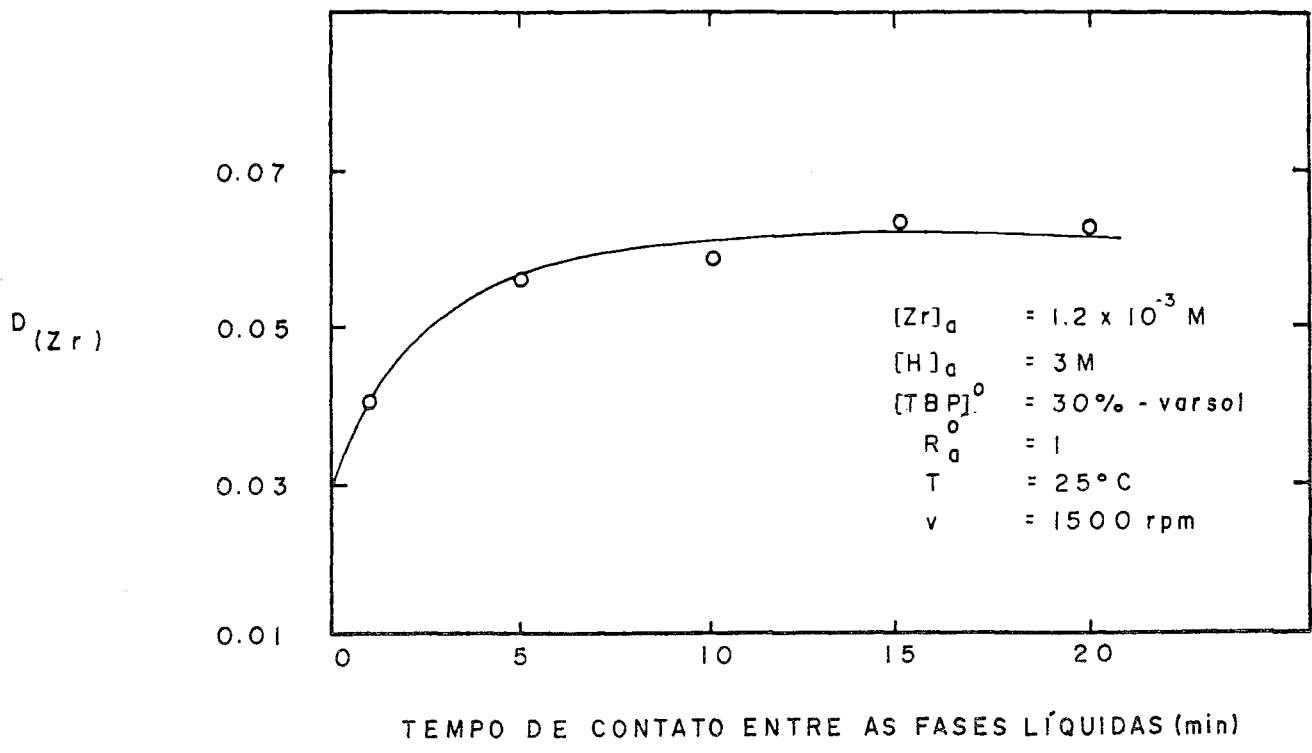


FIGURA 4 : TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 30% - VARSOL.

IV.2. Influência da concentração de zircônio e da acidez livre na fase aquosa de alimentação - Diagrama de equilíbrio.

Os experimentos foram realizados com soluções aquosas contendo zircônio em 5 concentrações na faixa de 10^{-4} a 10^{-2} M e acidez livre variando de 1 a 5 M. Utilizou-se TBP 30% - varsol, relação de fases unitária, tempo de contato de 5 minutos, 25 °C e 1500 rpm.

Pelo diagrama apresentado (Figura 5) observa-se que a distribuição do zircônio aumenta, com o aumento da concentração de HNO_3 na solução aquosa de alimentação, dentro do intervalo de acidez estudado.

A partir dos resultados do diagrama, construiu-se um gráfico (Figura 6), em que se pode observar o efeito da concentração inicial do zircônio na fase aquosa sobre a sua distribuição. Nota-se que o aumento da concentração provoca um decréscimo na distribuição do zircônio.

Assim, nos estudos seguintes, a concentração de zircônio foi fixada em 10^{-3} M, pois além de ser a concentração de zircônio normalmente encontrada nas soluções do processo Purex⁴³, também mostra uma distribuição de 0,46 pa

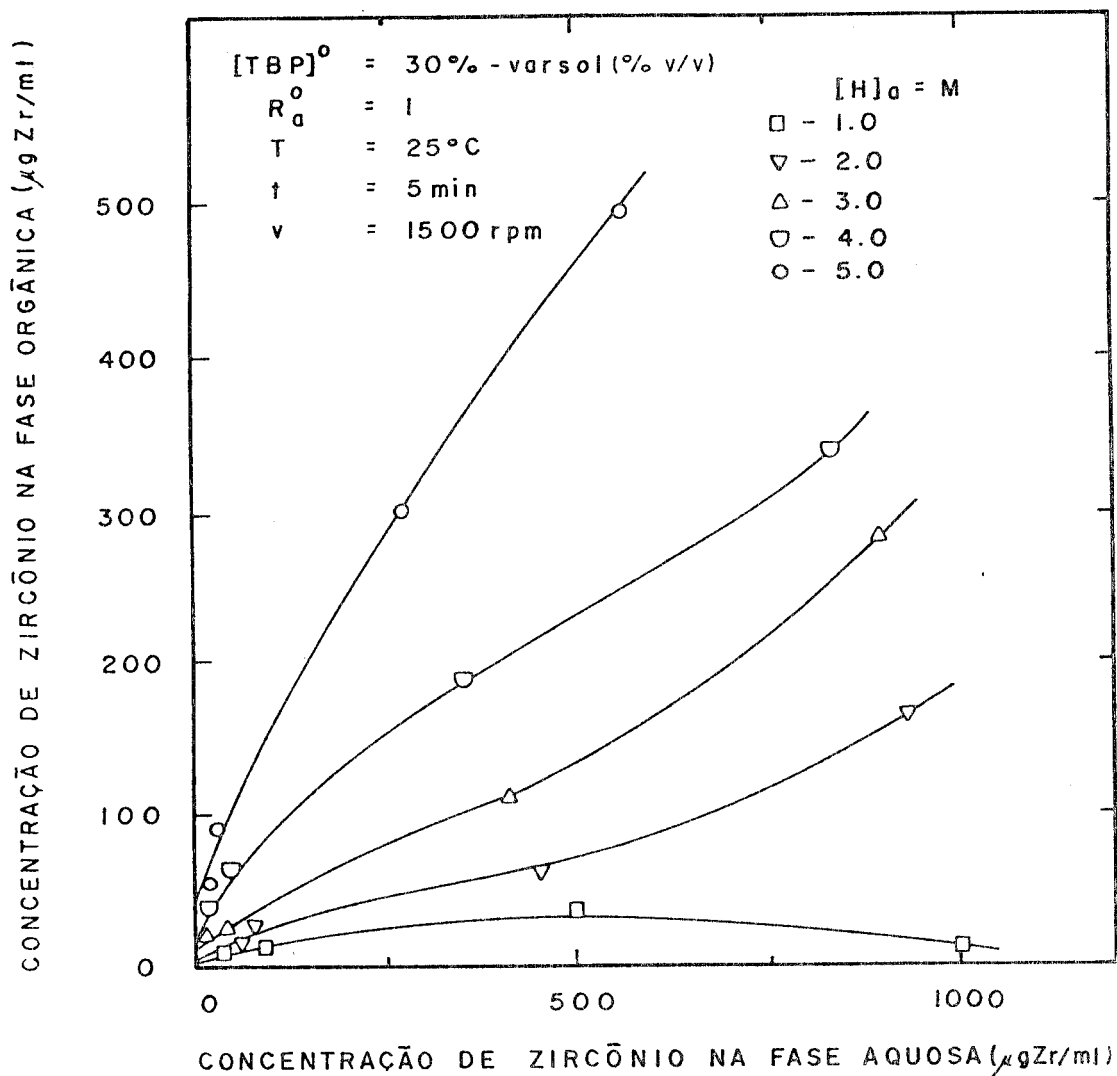


FIGURA 5 : DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DA EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 30% - VARSOL.

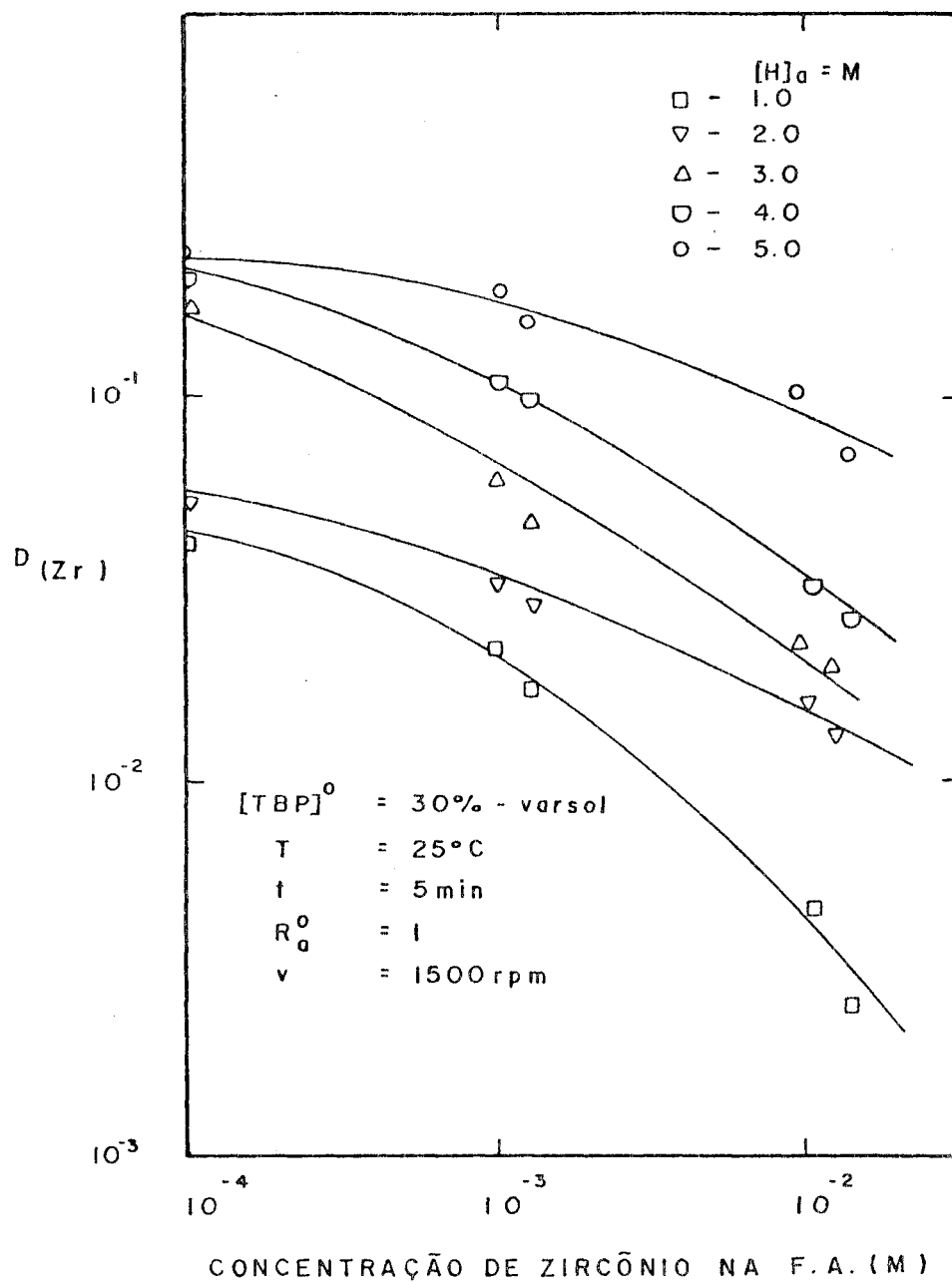


FIGURA 6 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ZIRCÔNIO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO NA EXPORTAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 30% - VARSOL.

ra acidez livre de 5 M, conveniente para os demais ensaios.

IV.3. Influência da concentração de TBP no solvente na extração do zircônio

As fases aquosas de alimentação tiveram a seguinte composição: $[Zr]_a = 1,2 \times 10^{-3}$ M em $[H]_a = 1, 3$ e 5 M. As concentrações de TBP na fase orgânica utilizadas neste experimento foram: 5%; 12,5%; 20%; 30% e 35%. Os contatos foram realizados à temperatura de 25 °C, velocidade de agitação de 1500 rpm por 5 minutos e a relação volumétrica foi unitária.

Na Figura 7, nota-se que há um aumento na distribuição do zircônio no sentido de maiores concentrações de TBP na fase solvente. Entretanto, após 30% a separação das fases é mais lenta, o que acarreta dificuldades de operações. Assim sendo, os demais experimentos foram realizados com TBP 30% - varsol.

IV.4. Influência da variação da relação volumétrica entre as fases na extração do zircônio com TBP 30% - varsol

Nos experimentos realizados anteriormente, a

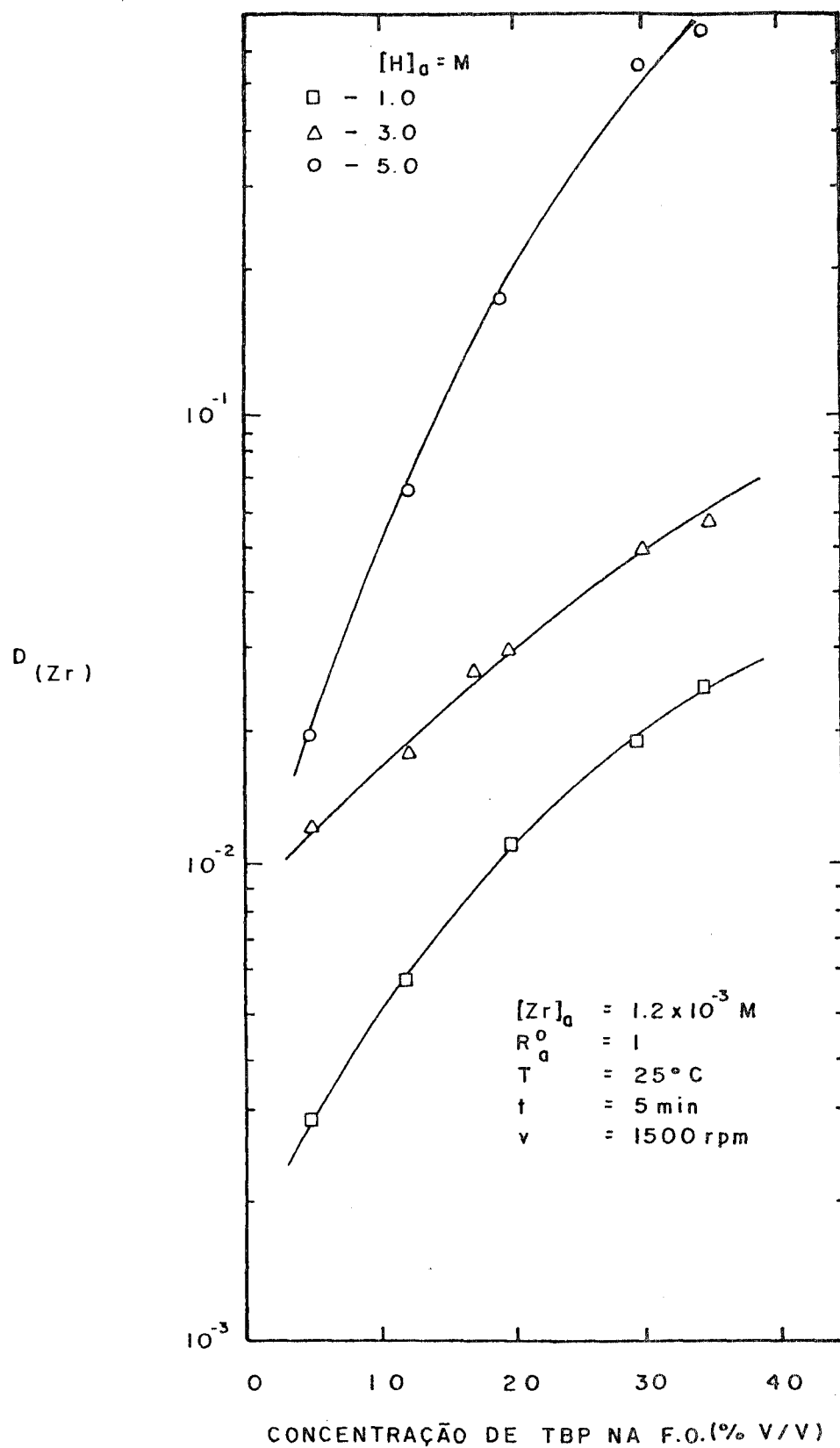


FIGURA 7 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TBP NA EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO.

relação de volumes entre as fases aquosa e orgânica foi uni
tária, condição imposta pela regra de Gibbs e lei de Nernst.
Porém, nos fluxogramas de processo de tratamento de combustífi
veis irradiados, tal parâmetro não é fixo, podendo ser modi
ficado de acordo com a taxa de queima e da quantidade de ma
teriais físseis e férteis presentes no combustível. Por esta
razão, estudou-se a sua influência sobre a distribuição do
zircônio.

As soluções aquosas empregadas foram: $[Zr]_a = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $[H]_a = 1, 3 \text{ e } 5 \text{ M}$. A concentração de TBP no solvente foi de 30% (v/v). A relação volumétrica variou de 10 a 0,1, para contatos de 5 minutos, temperatura de 25 °C e velocidade de agitação de 1500 rpm. Os valores da Tabela I, indicam que a extração do zircônio sofre um acréscimo com o aumento da proporção do agente extrator na fase orgânica. Por tanto, indica-se uma menor concentração de TBP quando se de
seja um grau maior de descontaminação.

IV.5. Influência da temperatura na extração do zircônio com TBP 30% - varsol

Segundo a literatura especializada, a tempera
tura é um dos fatores que afetam o comportamento de extração do zircônio. Apesar das restrições operacionais e, conside
rando-se que a elevação da temperatura pode aumentar os efeiti
tos de hidrólise e radiólise do solvente, ainda assim essa

TABELA I: Influência da variação da relação volumétrica na extração do zircônio com TBP 30% - varsol

FA/FO v/v	%E	$[H]_a = 1 \text{ M}$	$[H]_a = 3 \text{ M}$	$[H]_a = 5 \text{ M}$
		10	0,14	0,40
5	0,32	0,87	3,06	
3	0,60	1,54	5,27	
2	0,99	2,49	10,11	
1	2,25	4,85	22,96	
0,5	4,76	9,75	38,65	
0,2	13,79	22,18	61,54	
0,1	25,93	39,40	78,72	

$$[Zr]_a = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[TBP]^o = 30\% - \text{varsol}$$

$$T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t = 5 \text{ min.}$$

$$v = 1500 \text{ rpm}$$

verificação é importante.

As fases aquosas utilizadas tiveram a mesma composição do experimento anterior: $1,2 \times 10^{-3}$ M de zircônio em HNO_3 1, 3 e 5 M. Empregou-se TBP 30% - varsol em relação unitária com a fase aquosa. Os experimentos foram realizados nas seguintes temperaturas: 13 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C e 40 °C. Contactaram-se as duas fases líquidas por 5 minutos e 1500 rpm. Analisando-se a Figura 8, observa-se que a extração do zircônio, no intervalo verificado, sofre um acréscimo discreto com a temperatura.

IV.6. Efeito da concentração do agente salificador na extração do zircônio com TBP 30% - varsol

O processo Purex utiliza como agente salificador o próprio ácido nítrico usado na dissolução do combustível irradiado. Entretanto, nas soluções provenientes da dissolução tem-se também os nitratos de alumínio, de sódio ou de magnésio produzidos na dissolução dos materiais estruturais. Via de regra, há uma indução por parte dos nitratos dos referidos elementos, a um aumento da distribuição das espécies extraíveis por mecanismo de solvatação, mecanismo pelo qual o TBP extrai os nitratos dos actinídeos.

Por essas razões, realizaram-se experimentos adicionando-se nitrato de sódio às soluções aquosas

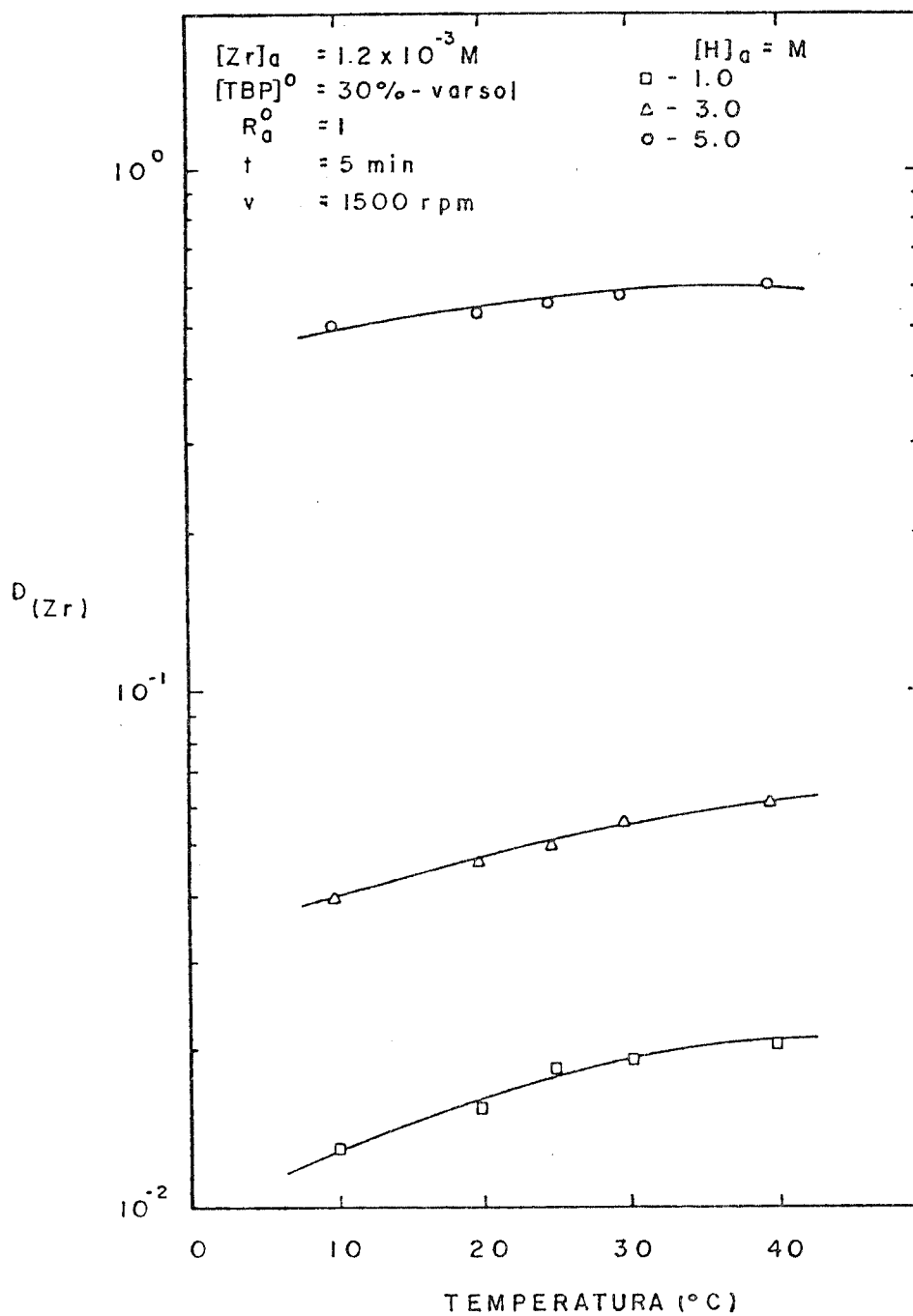


FIGURA 8 : INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 30% - VARSOL.

contendo zircônio na concentração de $1,2 \times 10^{-3}$ M e HNO_3 1, 3 e 5 M. As fases orgânicas foram de TBP 30% - varsol. A faixa de concentração de nitrato de sódio variou de 1 a 5 M. Pela Figura 9, nota-se que há um aumento na distribuição do zircônio à medida em que a concentração de NaNO_3 na fase aquosa aumenta.

Assim, os experimentos seguintes realizaram-se com fases aquosas contendo NaNO_3 na concentração de 1 M, de modo a se observar os efeitos com soluções as mais representativas possíveis.

IV.7. Efeito da saturação do solvente em $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ na extração do zircônio com TBP 30% - varsol

Os experimentos foram realizados com as fases orgânicas contendo o solvato ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$), obtidas a partir de uma extração (TBP 30%) prévia do nitrato de urânio de soluções puras de nitrato de urânio com acidez livre 5 M. Nestas condições, a saturação do TBP é de aproximadamente 130 g de urânio por litro de solução orgânica e, em repocessamento, usualmente a saturação é da ordem de 60% (que corresponde a 78 gU/l). Assim, nestes experimentos utilizaram-se fases orgânicas carregadas com nitrato de urânio em concentração de até 75 gU/l.

Os resultados dos efeitos da saturação do TBP sobre a extração do zircônio se encontram na Figura 10, onde

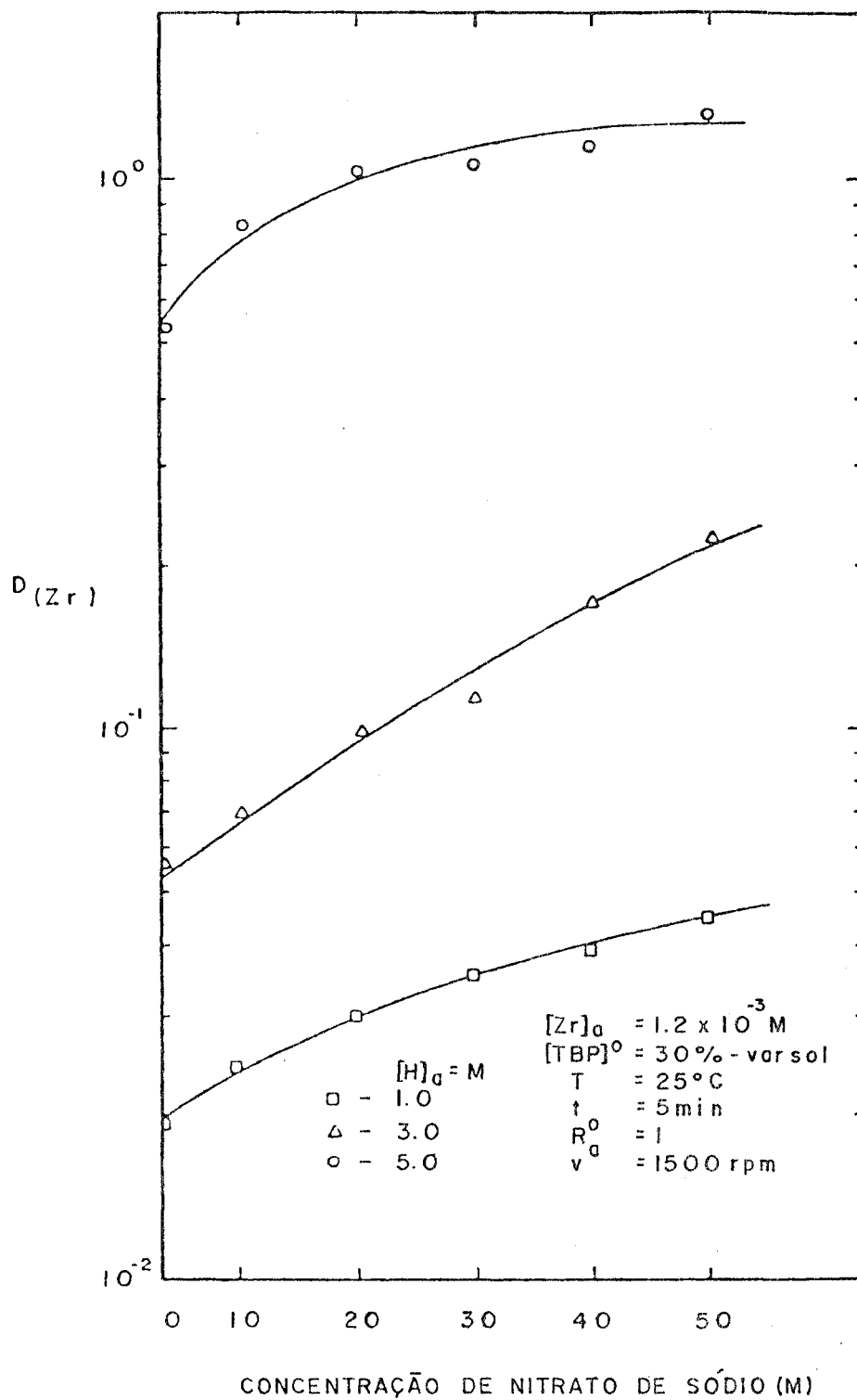


FIGURA 9 : INFLUÊNCIA DO AGENTE SALIFICADOR NA EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 30% - VARSOL.

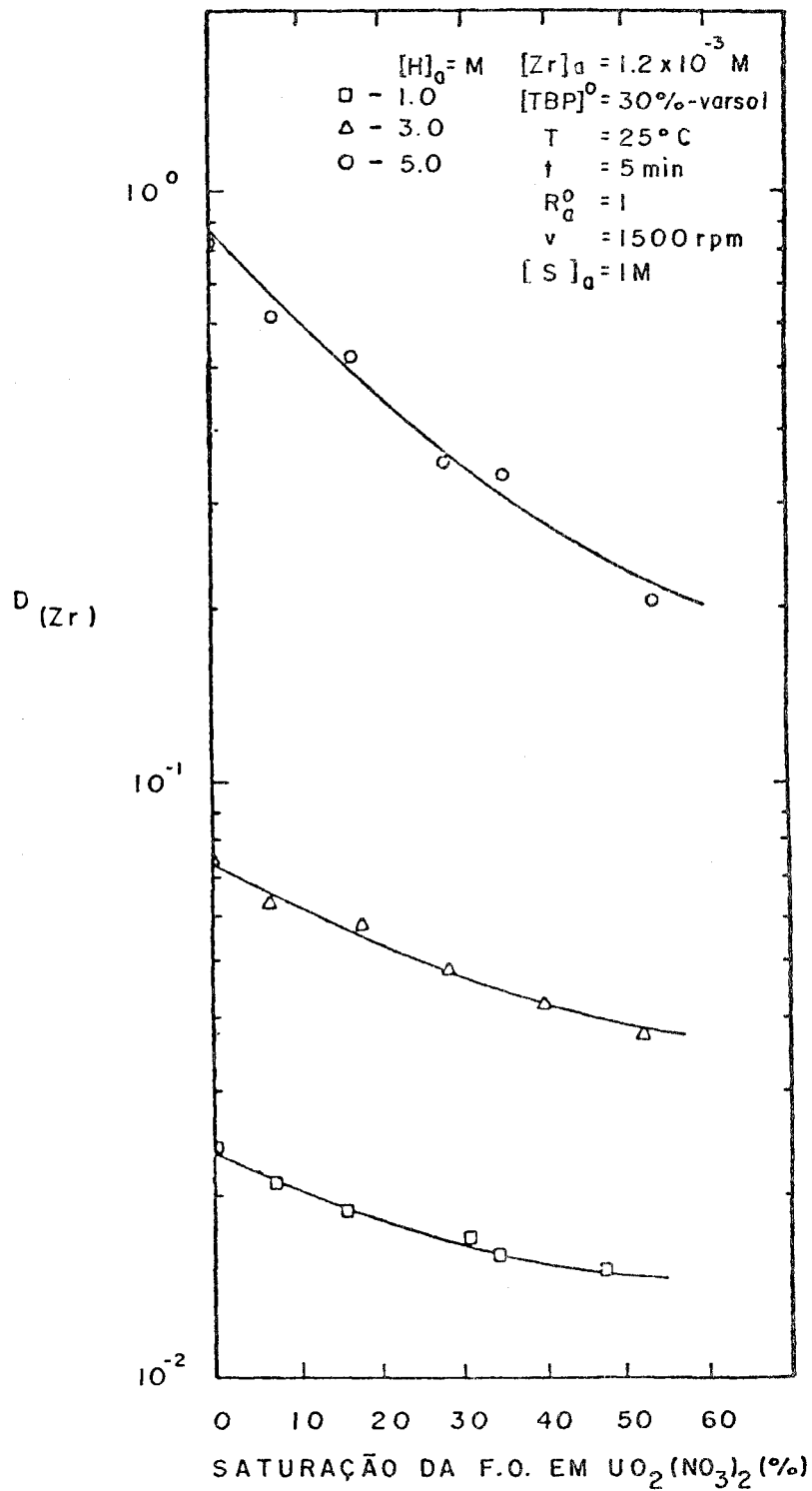


FIGURA 10 : EFEITO DA SATURAÇÃO DO SOLVENTE COM NITRATO DE URÂNIO NA EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO COM TBP 30% - VARSOL.

se verifica que a distribuição do zircônio diminui, conside
ravelmente, à medida que a saturação do solvente aumenta.

IV.8. Influência da concentração dos produtos de degradação do solvente na extração do zircônio com TBP 30% - var sol

Durante o tratamento do combustível irradiado ocorre a degradação do TBP e do diluente a produtos que afe
tam o comportamento de extração das espécies extraíveis pelo TBP. Por este motivo, houve-se por bem estudar o seu efeito sobre a distribuição do zircônio.

Os experimentos foram executados com a intro
dução de uma mistura constituída de MBP + DBP nas fases or
gânicas de TBP 30% - varsol. As fases aquosas de alimentação foram de: $[Zr]_a = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H]_a = 1, 3 \text{ e } 5 \text{ M}$ e $[S]_a = 1 \text{ M}$.

A faixa de concentração de MBP + DBP variou de $10^{-3} - 10^{-2} \text{ M}$, para contatos de 5 minutos, a 25 °C e 1500 rpm. Pela Figura 11, observa-se que há um acrêscimo na dis
tribuição do zircônio à medida em que a concentração de MBP + DBP aumenta, indicando a retenção do zircônio na fase or
gânica, quando o solvente se degrada.

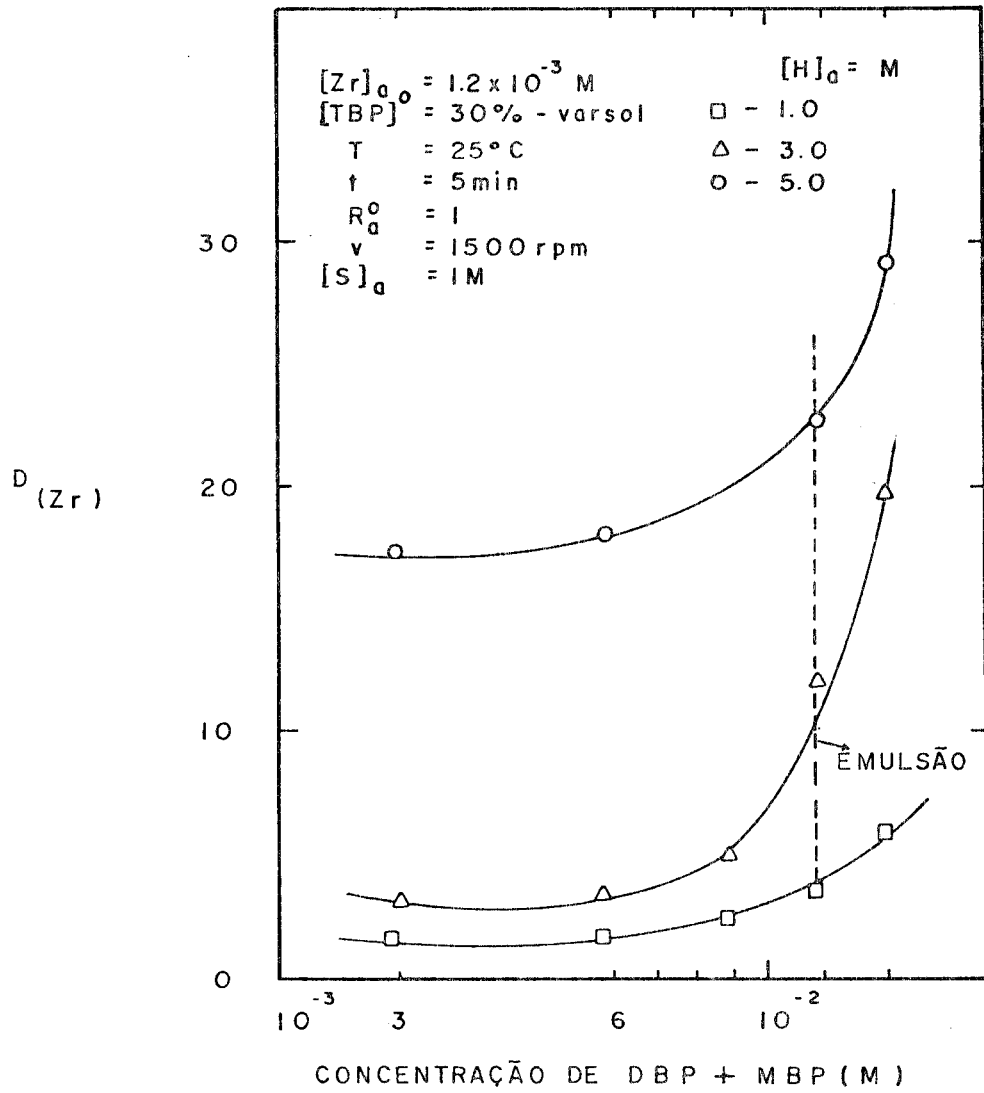


FIGURA II : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO TBP NA EXTRAÇÃO DO ZIRCONÍO COM TBP 30% - VARSOL.

Os estudos realizados indicaram a procedência na verificação de como se comporta o zircônio nas diversas fases do reprocessamento. Um fluxograma de processo em que as variáveis são ajustadas levam a obtenção de urânio com maior grau de pureza, implicando em um menor número de fases de tratamento. Portanto, como resultado deste estudo, a se guir serão sugeridas as melhores condições em que há uma maior descontaminação de zircônio.

V. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho procurou-se observar as condições que permitissem uma maior descontaminação do zircônio, durante o processo de recuperação dos actinídios, segundo o processo Purex. Assim, as soluções utilizadas nos experimentos tiveram, sempre, uma composição aproximada daquelas do processo Purex. As concentrações das diferentes soluções usadas na parte experimental foram sempre baseadas no combustível padrão, tipo PWR ⁶ .

As observações verificadas durante os experimentos permitiram um conhecimento do comportamento do zircônio, nas mais diversas situações. Tais conclusões e, ainda, os valores obtidos da literatura possibilitam a indicação de um esquema em que os actinídios, presentes no combustível irradiado, sejam recuperados com elevada descontaminação em relação aos produtos de fissão, especialmente, o zircônio.

No reprocessamento há um compromisso entre a descontaminação dos produtos de fissão (Zr-Nb, Ru) e o rendimento de separação e purificação dos actinídios. É importante, portanto, que as condições sejam ajustadas para não ocorrer perdas nos produtos, mesmo que a descontaminação seja

elevada.

A extração dos actinídeos deve-se realizar com uma fase aquosa de alimentação em que a acidez livre se situe ao redor de 3 M. A concentração de actinídeos também deve ser elevada pois desta forma, haverá uma predominância de actinídeos na fase orgânica não havendo disponibilidade de agente extrator para a extração do zircônio. Esta conclusão baseia-se nos valores obtidos nos experimentos realizados para a verificação do tempo de equilíbrio na extração do zircônio, do diagrama de equilíbrio e da influência da saturação da fase orgânica. Tais ensaios indicaram que a velocidade de formação do complexo Zr-TBP é superior à velocidade de reação do solvato U-TBP, portanto, há uma afinidade maior do TBP pelos actinídeos.

Como conclusão importante do diagrama de equilíbrio tem-se a influência da acidez da fase aquosa de alimentação. Observou-se uma maior extração do zircônio no sentido de maiores concentrações de ácido nítrico. Este comportamento também é observado na extração do urânio. Entretanto, o rutênio, o outro produto de fissão também limitante no processo, tem um comportamento oposto. Assim, avaliando-se a distribuição do urânio ($D_U = 4,00$)⁵⁷, do zircônio ($D_{Zr} = 0,05$) e do rutênio ($D_{Ru} = 0,01$)⁵⁷, pode-se estabelecer que uma concentração nítrica média é a mais indicada.

Quanto à etapa de lavagem da fase orgânica carregada, considerando-se o zircônio e o rutênio, sugere-se duas operações: a primeira em condições de alta acidez (em

torno de 5 M em HNO_3) e a temperatura de 40 °C. A segunda seção de lavagem em condições de baixa acidez (em torno de 1 M em HNO_3) e um maior número de estágios de contactação. Este procedimento permite uma boa reversão do rutênio na primeira fase de lavagem e na segunda haverá a descontaminação do zircônio ($D_{\text{Zr}} = 0,02$ para $[\text{H}]_a = 1 \text{ M}$).

A concentração de TBP nas fases orgânicas pode ser de 20 ou 30% (v/v), nunca superior, pois há dificuldades de operação e formação de emulsões estáveis. O uso de maiores concentrações do extrator também leva a uma maior extração do zircônio ($D_{\text{Zr}} > 0,01$ para $[\text{TBP}]^o = 35\%$). Para fluxogramas de tratamento de combustíveis com taxa de queima elevada, por exemplo, combustíveis de reatores rápidos, seria indicada a concentração de 20% de TBP na fase orgânica.

Nos ensaios em que se variou a relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica verificou-se que quanto menor a relação V_a/V_o , maior é a distribuição do zircônio. Recomenda-se que a seção de extração tenha uma relação (V_a/V_o) 1:2 ($D_{\text{Zr}} = 0,05$ para $[\text{H}]_a = 3 \text{ M}$) e a lavagem relação 1:5 ($D_{\text{Zr}} = 0,03$ para $[\text{H}]_a = 1 \text{ M}$).

Quando existem produtos de degradação nas soluções orgânicas haverá um acréscimo significativo na extração do zircônio. Experimentos realizados com a adição de DBP e MBP na concentração de $9 \times 10^{-3} \text{ M}$ mostraram uma elevação de um fator de 100 na distribuição do zircônio. A presença de produtos de degradação é quase que uma constante no tratamento de combustíveis irradiados e, este problema só poderá

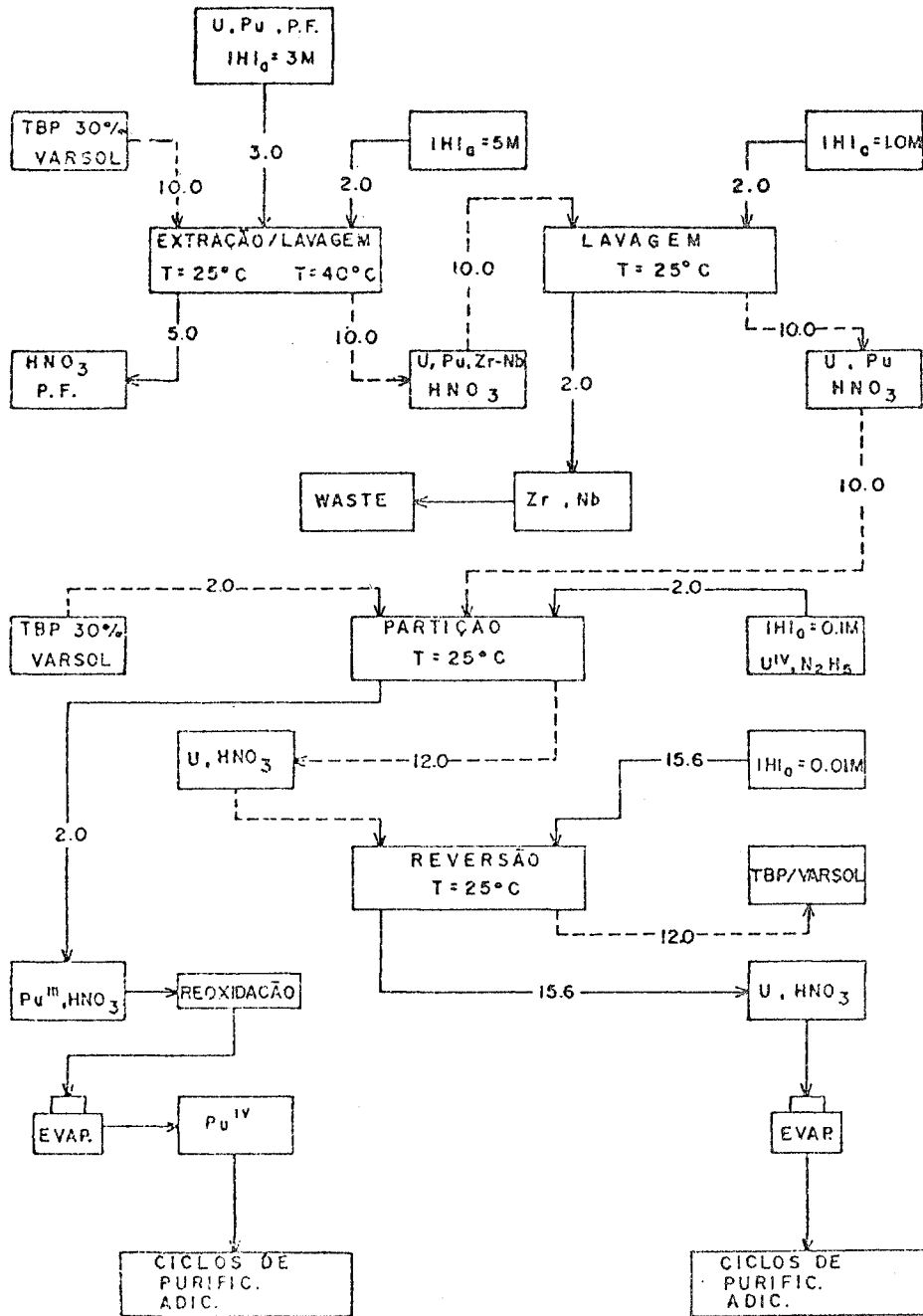
ser contornado quando do desenvolvimento dos extratores rápidos de baixo tempo de contacto entre as fases líquidas.

V.1. Esquema para o tratamento do combustível de urânio irradiado

Em conclusão aos estudos realizados neste trabalho, apresenta-se um esquema para o tratamento de um combustível PWR (Pressurized Water Reactor) com um grau de enriquecimento em ^{235}U de 3,2 %. A atividade gama correspondente ao ^{95}Zr é da ordem de 10 a 10^3 Ci/tU.

O esquema proposto consta de dois ciclos de descontaminação para cada produto (U e Pu). No primeiro ciclo, faz-se a partição do plutônio e do urânio. O segundo ciclo é empregado para atingir o fator de descontaminação global do processo. Mas a descontaminação dos produtos desses dois ciclos ainda não é suficiente para permitir a manipulação direta dos produtos. Portanto, é necessário que os produtos passem por ciclos de purificação final ("Tail-End").

O esquema apresentado (Figura 12) é uma variação do processo Purex - High Acid, no qual a lavagem da fase orgânica é realizada em duas etapas, com condições de acidez e de temperatura distintas. No primeiro contactor, a acidez de lavagem é de 5 M e temperatura de 40 °C, temperatura esta, insuficiente para que haja a degradação térmica de TBP ⁵⁴.



LEGENDA : ——— FASE AQUOSA
 - - - - FASE ORGÂNICA

FIGURA 12 : ESQUEMA PARA TRATAMENTO DE ELEMENTO COMBUSTÍVEL (P.W.R.)-PROCESSO PUREX ALTERADO.

Num segundo contactor promove-se a reversão do zircônio no solvente, com uma solução de ácido nítrico 1,0 M.

As alterações sugeridas não são dispendiosas, não introduzem íons estranhos ao sistema, além de não afetar a extração dos actinídeos. O esquema proposto conduz a uma descontaminação efetiva do zircônio, objetivo desta dissertação.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMSKII, N.M.; KARDACHEVA, S.M.; MEL'NIKOV, I.N.; ROZEN, A.M. The distribution of zirconium during extraction with n-tributyl phosphate. Radiochemistry, 2:133-46, 1961.
2. ALCOCK, K.; BEDFORD, F.C.; HARDWICK, W.H.; MCKAY, H.A.C. TBP as an extracting solvent for inorganic nitrates I-zirconium nitrates. J. Inorg. Nucl. Chem., 4:100-5, 1957.
3. ARAUJO, B.F. de Notas de aula.
4. BARELKO, E.V. & SOLYANINA, I. Radiolysis of solutions of TBP in contact with nitric acid, formation of radiolysis products of the extraction reagent. Atomnaya Energiya, 35(4):239-43, 1973.
5. BARELKO, E.V.; SOLYANINA, I.P.; BARBAKINA, G.S. Influence of radiation on the extraction of radiozirconium and radioiodine by solutions TBP. Radiokimiya, 18(4):667-71, 1976.

6. BAUMGÄRTNER, F. The chemistry of nuclear fuel reprocessing. Karlsruhe, Germany, Kernforschungszentrum, 1977. (KFK-2434).
7. BENTO, D.L. Tecnologia do processo Purex. In: AREZZO, B.C. Reprocessamento de combustível nuclear, primeira reunião sobre..., realizada 19-21 agosto, Rio de Janeiro, 1974. p.107-28.
8. BLAKE, JR. C.A.; DAVIS JR, W.; SCHMITT, J.M. Properties of degraded TBP-AMSCO solutions and alternative extractant-diluent systems. Nucl. Sci. Engng., 17: 626-37, 1963.
9. BLUMENTHAL, W.B. The chemical behaviour of zirconium. Princeton, N.J., Van Nostrand, 1958.
10. BROWN, P.G.M.; FLETCHER, J.M.; HARDY, C.J.; KENNEDY, J.; SCARGILL, D.; WAIN, A.G.; WOODHEAD, J.L. The significance of certain complexes of ruthenium, niobium, zirconium, uranium in plant process. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second international conference... held in Geneva 1-18 Sept., 1958. V.17: processing irradiated fuel and radioactive material. Geneva, 1958. p.118-29.

11. BRUCE, F.R. Tail-end treatment for zirconium-niobium removal. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Reprocessing of irradiated fuels, symposium on... held at Brussels, Belgium May 20-25, 1957. p.277-85, (TID-7534).
12. BRUCE, F.R. The behaviour of fission products in solvent extraction process. Progr. Nuclear Energy, Series III: Process chemistry, 1:130-146, 1956.
13. BURGER, L.L. The decomposition reactions of TBP and its diluent and their effect on uranium recovery process. Progr. Nucl. Energy, Ser. III, 2:307-19, 1958.
14. EGOROV, G.F. Solvates of zirconium and hafnium nitrates with TBP. Russ. J. Inorg. Chem., 5:503-5, 1960.
15. FAUGERAS, P. & TALMONT, X. Radiolysis and hydrolysis of TBP and their effects. In: KERTES, A.S. & MARCUS, Y. Solvent extraction, research 1968, proceed of the 5th international conference on..., held in Jerusalem, Israel 16-18 Sept. 1968. 1969. p.411-23.
16. FEBER, R.C. The removal of radioactive zirconium and ruthenium from process solutions:permanganate pretreatment. Prog. nucl. Energy Ser. III. Process Chem., 2:247-56, 1958.

17. FLAGG, J.F.-ed. Chemical processing of reactor fuels.
New York, Academic Press, 1961.
18. FLANARY, J.R. Solvent extraction separation of uranium and plutonium from fission products by means of TBP.
In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceed.of the international conference...held in Geneva 8-20 Aug. 1955, V.9: reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p.528-31.
19. FLANARY, J.R. A solvent extraction process for the separation of uranium and plutonium from fission products by tributyl phosphate. Prog. Nucl. Energy, Ser. III: Proc. chem., 1:195-211, 1956.
20. GUE, J.P. Contribution a l'etude du comportement du niobium de fission au cours du retraitement des combustibles nucleaires. Fontenay-aux-roses, France, Centre d'etudes Nucleaires, 1977. (CEA-R-4805).
21. HANFORD ATOMIC PRODUCTS OPERATION, Richland. Purex technical manual. Richland, Wash., 1955. (HW-31000).
22. HARDY, C.J. & SCARGILL, D. Studies on mono and di-n-butylphosphoric acids-III. The extraction of zirconium from nitrate solution by di-n-butyl phosphoric acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 17:337-49, 1961.

23. HARMON, M.K. Removal of fission products from feeds.
In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Reprocessing of irradiated fuels., symposium on..., held at Brussels, Belgium May 20-25, 1957. p.262-76,
(TID-7534).
24. HOLDER, J.V. Review of the solvent extraction process chemistry of fission products. Radiochim. Acta, 25: 171-80, 1978.
25. HUGGARD, A.J. & WARNER, B.F. Investigations to determine the extent of degradation of TBP/odorless kerosene solvent in the new separation plant, Windscale. Nucl. Sci. Engng., 17:638-50, 1963.
26. IRISH, E.R. Description of Purex plant process.
Richland, Wash., Hanford Atomic Products, 1959.
(HW-60116).
27. IRISH, E.R. & REAS, W.H. The Purex process: a solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium.
Richland, Wash., Hanford Atomic Products Operation, 1957. (HW-49483A).
28. IRISH, E.R. & REAS, W.H. The Purex process. A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Reprocessing of irradiated fuels: symposium on..., held at Brussels, Belgium, May 20-25, 1957. p.83-106.
(TID-7534).

29. KARRAKER, D.G. Temperature effects on TBP solvent extraction processes. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second international conference on..., held in Geneva 1-13 Sept. V.17. Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.333-8.
30. KASTEN, P.R. The role of thorium in power-reactor development. At. Energy Rev., 8(3):473-534, 1970.
31. KLYUCHNIKOV, V.M.; ZAITSEV, L.M.; KOROVIN, S.S.; APRAKSIN, I.A. Zirconium complexes extractable by TBP from solutions with a deficit of HNO₃. Russ. Inorg. Chem., 17(11):1593-6, 1972.
32. KOCH, G.; BAUMGÄRTNER, F.; GOLDACKER, H.; OCHSENFELD, W.; SCHMIEDER, H. A solvent extraction flowsheet for a large-scale LWR fuel reprocessing plant. Institut für Heiße Chemie. Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung. Kernforschungszentrum, Karlsruhe, 1977. (KFK-2557).
33. KRAAK, W. Feed pre-treatment in aqueous reprocessing. In: REPROCESSING of fuel from present and future of power reactor, advanced course organized by the Netherlands, Norwegian Reactor School at Inst. for Atomenergi, Norway 21 August-1st Sept.. 1967. p.87-100. (KR-126).

34. LANE, E.S. Performance and degradation of diluents for TBP and the cleanup of degraded solvents. Nucl. Sci. Engng., 17:620-5, 1963.
35. LAWROSKI, S. & LEVENSON, M. Redox process. A solvent extraction reprocessing method for irradiated uranium. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Reprocessing of irradiated fuels symposium on..., held at Brussels Belgium, May 20-25, 1957. p.45-68, (TID-7534).
36. LEDERER, C.M.; HOLANDER, J.M.; PERLMAN, I. Table of isotope. New York, John Wiley, 1967.
37. LESEUR, A. & MIQUEL, P. Concentration of nitric fission products solutions containing fluoride ions. Fontenay aux-Roses, France, Centre d'Etude Nucleaires, Dept. de Genie Radioactif., 1975. (CEA-CONF-3560)
38. LEVITT, A.E. & FREUND, H. Extraction of zirconium by TBP. J. Amer. Chem. Soc., 78(8):1545-49, 1956.
39. LONG, J.T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon & Breach, 1967.
40. MAILEN, J.C. Interpretation of the extraction mechanism of the Purex and Thorex process from kinetics data. In: SEPARATION science and technology for energy applications, symposium on..., Gatlinburg, Tn, 5-8 1981. (CONF-810520-2).

41. MAILEN, J.C.; HORNER, D.E.; DORRIS, S.E.; PIH, N.;
ROBINSON, S.M.; YATES, R.G. Solvent extraction chem-
istry and kinetics of zirconium. Sep. Sci. Tech.,
15(4):959-73, 1980.
42. MAYA, L. Zirconium behaviour in the system HNO_3 - 30%
TBP / dodecane in the presence of monobutylphosphoric
acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 43(2):379-84, 1981.
43. MERRIL, E.T. & STEVENSON, R.L. Redox chemical flowsheet.
Richland Wash., Hanford Atomic Products, 1955. (HW-
38684).
44. MERZ, E. Wiederaufarbeitung von kernbrennstoffen:
Technologie verschiedenen Verfahren. Jülich,
Kernforschungsanlage G.m.B.H., Institut für Chemische
Technologie (s.d.)
45. NAYLOR, A. TBP extraction system. Fission product
chemistry in relation to TBP process. Kjeller,
Norway Institut fuer Atomenergi, 101-14, 1967.
(KR-126).
46. NAYLOR, A. TBP extraction systems. TBP and diluent
degradation. Kjeller Norway, Institut for Atomenergi,
Kjeller Research Establishment, 120-41, 1967.
(KR-126).

47. NICHOLLS, C.M. Criteria for the selection of separation process. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceed. of the international conference...held in New York, 8-20 Aug. 1956 V.9: reactor technology and chemical processing. p.453-8.
48. NOWAK, Z. Radiolytic degradation of extractant-diluent systems used in the Purex process. Nukleonika, 22(2):155-72, 1977.
49. PASCAL, P.-ed. Nouveau traité de chimie minerale. V.9 Titane, Zirconium, Hafnium, Thorium. Paris, Masson, 1963.
50. PETERSON, S. & WYMER, R.G. Chemistry in nuclear technology. London, Addison-Wesley, 1963.
51. SHEVCHENKO, V.B. & FEDOROV, I.A. The effect of temperature on the extraction of uranyl, plutonium, ruthenium and zirconium nitrates by tributyl phosphate. Radiochemistry, 2:1-8, 1961.
52. SICZEK, A.A. & MEISENHELDER, J.H. Zirconium retention in 30% TBP/n-dodecane. Radiochim. Acta, 27(4):217-21, 1980.
53. SICZEK, A.A. & STEINDLER, M.J. The chemistry of ruthenium and zirconium in the Purex solvent extraction process. At. Energy Rev., 16(4):575-618, 1978.

54. SIDDALL, T.H. Solvent extraction recovery of uranium and thorium. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceed. of the second international conference, on..., held in Geneva, 1-13 Sep. 1958 V.17: processing irradiated fuels and radioactive materials. 1958. p.339-47.
55. SINERGRIBOVA, O.A. & YAGODIN, G.A. Zirconium-hafnium separation. At. Energy Rev., 4:93-9, 1966.
56. SOLOVKIN, A.S. Thermodynamics of the extraction of zirconium, present in the monomeric state, from HNO_3 solutions by TBP. Russ. J. Inorg. Chem., 15:983-4, 1970.
57. STOLLER, S.M. & RICHARDS, R.B. eds. Reactor handbook V.2: Fuel reprocessing. New York, Interscience, 1961.
58. SWANSON, J.L. Improved zirconium decontamination in Purex process. Richland, Wash., Battelle Northwest, 1971. (BNWL-1573)
59. TSUJINO, T.; HOSHINO, T.; AOCHI, T. Improvement of fission products decontamination through dibutyl phosphate masking in a Purex process. Ind. Engng. Chem. Process. Des. Div., 15(3):396-400, 1976.
60. WALLACE, R.M. & POLLOCK, H. Anomalous extraction of zirconium-niobium and ruthenium by TBP. Aiken, S.C. Du Pont de Nemours, 1958. (DP-308).