

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1973

03.73.18

CNEA/EN- 29/98

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE ENERGIA
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

DETERMINACION DE TBP EN KEROSENE DECOLORADO
POR MEDICION DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

POR

J.P. GUGLIALMELLI, L.HELZEL GARCIA Y A.J.G. MAROTO

BUENOS AIRES

ABRIL 1973

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
GERENCIA DE ENERGIA
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

DETERMINACION DE TBP EN KEROSENE DECOLORADO
POR MEDICION DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

POR

J.P. GUGLIALMELLI, L.HELZEL GARCIA Y A.J.G. MAROTO

BUENOS AIRES

ABRIL 1973

Resumen

Se ha estudiado la posibilidad de determinar la concentración de soluciones de tributil-fosfato (TBP) en kerosene docolorado, provenientes de los ciclos de extracción por solventes de la planta de reprocesamiento de combustibles nucleares, a través de mediciones de constante dieléctrica.

Se encontró una curva de correlación entre la constante dieléctrica de las soluciones de TBP-kerosene saturadas con ácido nítrico y la concentración de TBP. Este hecho permitirá diseñar un método "on line" simple y preciso.

Abstract

The possibility of determining the concentration of tri-n-butyl phosphate (TBP) dissolved in odorless kerosene by measurements of the dielectric constant of its solutions, was studied.

A correlation was found between the dielectric constant of the TBP-kerosene solutions saturated with HNO_3 and the concentration of TBP. This fact may help in the design of a simple and precise "on-line" method for the control of concentration transients in nuclear fuel reprocessing plants.

Introducción

En las plantas de reprocesamiento de elementos combustibles nucleares se utiliza frecuentemente tri-butilfosfato (TBP) diluido en kerosene decolorado como agente extractante en los ciclos de extracción.

Para asegurar el funcionamiento óptimo de los ciclos de extracción es necesario mantener lo más constante que sea posible la concentración de TBP.

Un control de la concentración de TBP conjuntamente con un sistema automático de adición de TBP o kerosene en los ciclos de extracción permitiría asegurar el nivel óptimo de operación de la planta.

En principio, este control podría llevarse a cabo a través de determinaciones de la constante dieléctrica de las soluciones, debido a que la constante dieléctrica del TBP puro es del orden de 7,5 mientras que la del kerosene es del orden de 2. Este método fue desarrollado por Kelley, Thompson y Horton (1). La concentración de TBP en Amsco se realiza a través de curvas de calibración; éstas no son lineales pero sí reproducibles. Previamente a su medición, las muestras son tratadas con carbonato de sodio y lavados con agua con posterior pasaje por una centrifuga. El carbonato de sodio es utilizado para neutralizar el ácido presente en las soluciones de TBP provenientes de la planta. En otros laboratorios es eliminado también el agua a través de columnas rellenas con zeolitas (2).

En este trabajo se intenta minimizar el tratamiento previo de la muestra y encontrar una curva de correlación que nos permita determinar la concentración de TBP en kerosene decolorado en el rango 0-10% (que se empleará en el reprocesamiento del núcleo del reactor RA-3) y entre 20-35% en el caso del reactor de Atucha.

Principio del método

La solución a analizar constituye el dieléctrico de un condensador, insertado en un circuito de medición. Toda variación de su composición involucrará una variación de la capacidad del condensador.

La constante dieléctrica (D) esta definida a través de la siguiente expresión

$$D = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

Donde: C_0 = capacidad de la celda en el aire.

C = capacidad de la celda cuando contiene el líquido a analizar.

La constante dieléctrica de una solución binaria, es en general una función de su composición; en la bibliografía existen numerosas fórmulas empíricas que la describen (3), sin embargo, en numerosos casos es más expeditivo el uso de curvas de calibración.

Las expresiones que se obtienen se complican cuando las soluciones dejan de ser binarias. En el caso particular que estamos considerando, donde la variación de la constante dieléctrica de las soluciones puras de TBP-kerosene esta en el rango 2-8, la influencia de nuevos componentes tales como el agua cuya constante dieléctrica es del orden de 80 será muy pronunciada a pesar que su solubilidad en la solución sea relativamente baja (4), más aún la presencia de ácido nítrico es de efecto notable debido a la formación de un complejo $TBP-NO_3H$ de momento dipolar sumamente elevado.

Materiales empleados

- tri-butilfosfato (TBP) libre de butanol provisto por Fluka; esta droga se empleo sin otro tratamiento.
- kerosene docolorado. Este solvente fue tratado con ácido sulfúrico en caliente para eliminar los hidrocarburos no saturados, con soluciones de carbonato de sodio para neutralizar al ácido y posteriores lavados con agua destilada.

Equipos utilizados

- Puente Tinsley modelo 4896.
- Detector: Frequency Selective Amplifier, modelo 5212-M (Tinsley)
- Oscilador: A. F. Signal Generator J 2 E (Advance Electronic Limited)
- Termostato: Colora Ultratermostat modelo NB-DS-1805 (Colora Messertechnik)
- Celdas: 2TN 20 LV y FL 3T30 (Balsbaugh Lab.)

Trabajo experimental

En todas las experiencias las mediciones se realizaron a 1 kHz y se tuvo la precaución de realizar las correcciones debido a las capacidades parásitas.

En primer lugar se estudió la correlación existente entre la capacidad de las soluciones de TBP-kerosene en función de su concentración. Posteriormente se analizó la influencia del agua y del ácido nítrico. En estas últimas experiencias las soluciones eran agitadas con una solución de ácido nítrico 8 N y luego se separaba la fase orgánica para su determinación.

Se pudo apreciar que el rango 0-9 %V de TBP en kerosene un sólo tratamiento con solución nítrica era necesario para lograr una buena reproducibilidad de los resultados; mientras que a concentraciones mayores de TBP fue necesario repetir el tratamiento tres veces.

En algunas experiencias se pudo apreciar la presencia de una fina emulsión que perturbaba sensiblemente las mediciones al depositarse sobre los electrodos de la celda. Este fenómeno se produce cuando las soluciones se sobresaturan con agua. Para salvar este problema fue necesario centrifugar la solución antes de su medición; también se encontró que esta dificultad se podía resolver filtrando la solución a través de un papel separador de fases Whatman producido por Balston Ltd. (Inglaterra). Ambos métodos arrojan los mismos resultados dentro del error experimental.

Resultados experimentales

En la Fig. 1 se ilustran los resultados experimentales obtenidos con las soluciones de TBP-kerosene decolorado en el rango 0-100% TBP en volumen. En estas experiencias se empleó una celda cuya capacidad en el aire es de 20,7 pF.

Por el método de los cuadrados mínimos se encontró la siguiente correlación

$$C = 39,461 + 0,6498 V + 0,00465 V^2 \quad (2)$$

Donde: C = capacidad expresada en pF

V = concentración de TBP expresada como porcentaje en volumen (% V/V)

Con esta expresión se obtiene un factor de correlación $r = 0,9993$

En la Fig. 2 se hallan representados los valores obtenidos en el rango 0-8% V/V TBP en kerosene. La curva B fue realizada empleando una celda cuya capacidad en el aire es 36,1 pF, mientras que los resultados de la curva A fueron logrados empleando una celda cuya capacidad en el aire es de 20,7 pF.

Se puede apreciar en la Fig. 2 la excelente concordancia de los resultados obtenidos con ambas celdas; el cociente de las capacidades de las soluciones medidas en las dos celdas arroja un resultado de 1,744 con una dispersión media de 0,005, que coincide con el cociente de las capacidades de las celdas en el aire.

Estudio de la influencia del agua

Se observó que la adición progresiva de agua provoca un rápido aumento en la constante dieléctrica de las soluciones dependiendo de la concentración de TBP en las mismas.

Por este motivo es necesario extraer por completo el agua o llevar a las soluciones a un nivel de saturación para obtener resultados reproducibles.

Estudio de la influencia de la presencia de ácido nítrico

En las Fig. 3 y 4 se hallan representados los valores de la capacidad de las soluciones de TBP-kerosene, previamente saturados con una solución de ácido nítrico 8 N, en función de la concentración de TBP.

En estas experiencias se empleó una celda cilíndrica cuya capacidad en el aire es de 32,0 pF.

En las Fig. 3 y 4 se observa un notable incremento de las pendientes de las curvas debido a la presencia de agua y de ácido nítrico en las soluciones.

En el rango de 0-8% TBP V/V se encontró la siguiente correlación lineal

$$C = 63,20 + 4,85 V \quad (3)$$

los símbolos tiene el mismo significado que la expresión (2) el coeficiente de correlación (r) es de 0,998

A concentraciones mayores de TBP (Fig.4) la sensibilidad del método aumenta enormemente.

Conclusión

Se recomienda el empleo de este método para la determinación de TBP en kerosene decolorado en la planta de reprocesamiento.

En la Fig. 5 se halla esquematizado el procedimiento que podría emplearse. Se recomienda utilizar una sonda capacitiva del tipo Foxboro, que posea un sistema de compensación de temperatura.

Bibliografia

- 1 - Kelley M.T., Thomason P.F., Horton A.D. and Horton J.L. ORNL-599 (febrer. 1950) V Classified.
- 2 - Dedaldechamp P. et J. Le Bouheller CEA-N-1148 p. 289 (1969)
- 3 - Oehme F. Dielektrische Messmethoden Velg Chemie, Weinheim/Bergstr. p. 102 (1958)
- 4 - Burger L.L. "The Chemistry of Tributyl Phosphate" - H.W-40910 (1955)

CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL TBP

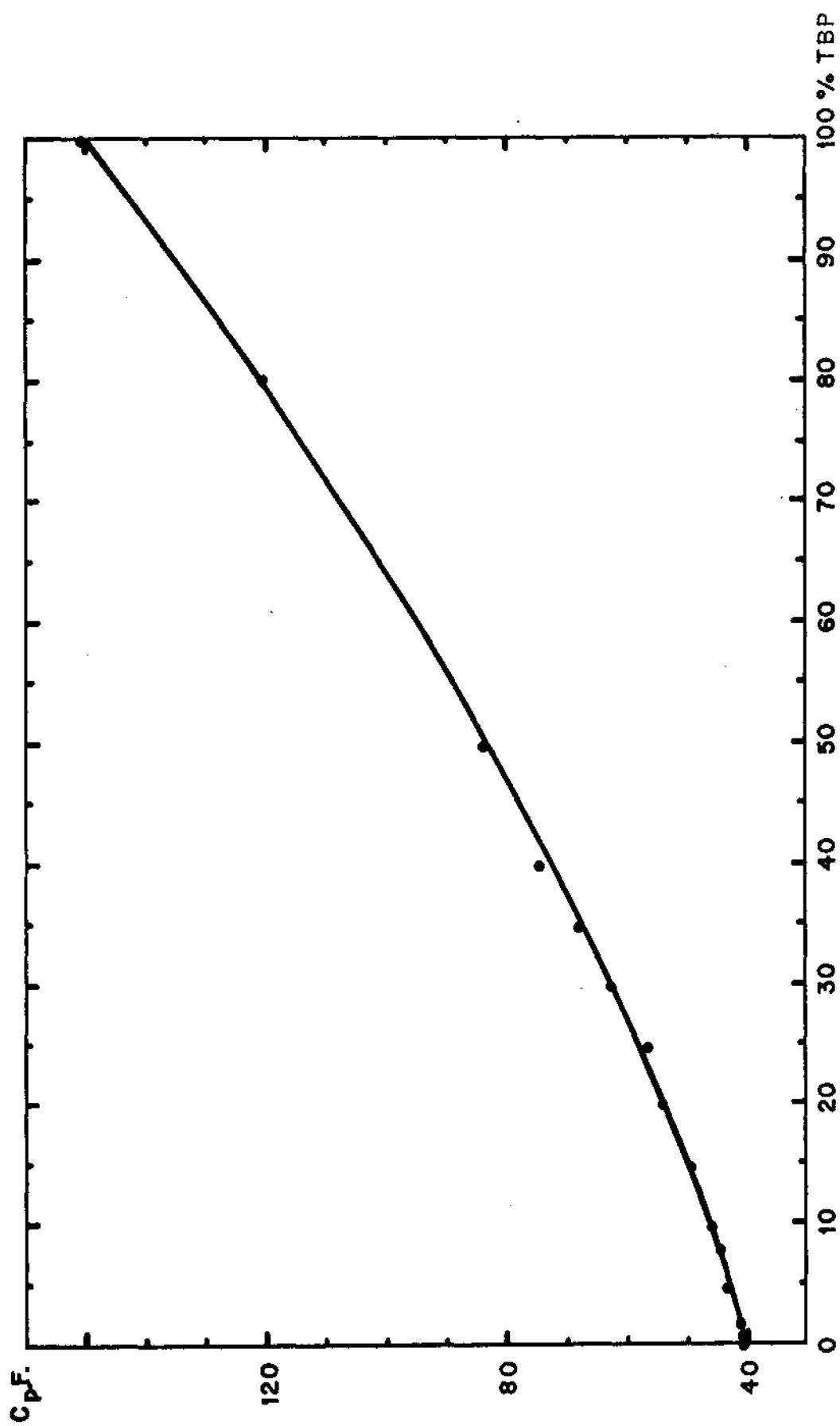


FIG. 1

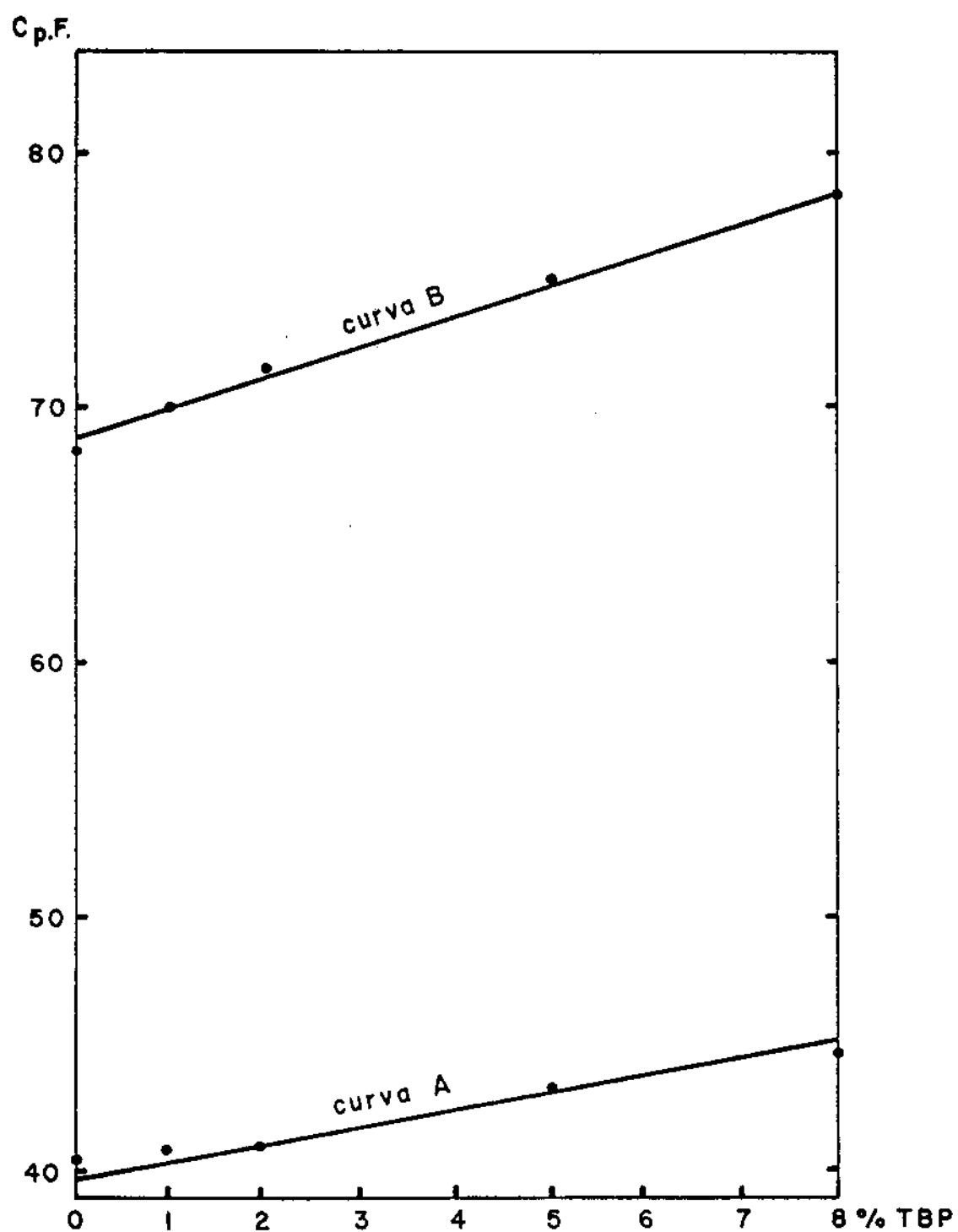


FIG. 2

CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL TBP

CURVA A: en celda de 20,7 pF

CURVA B: en celda de 36,1 pF

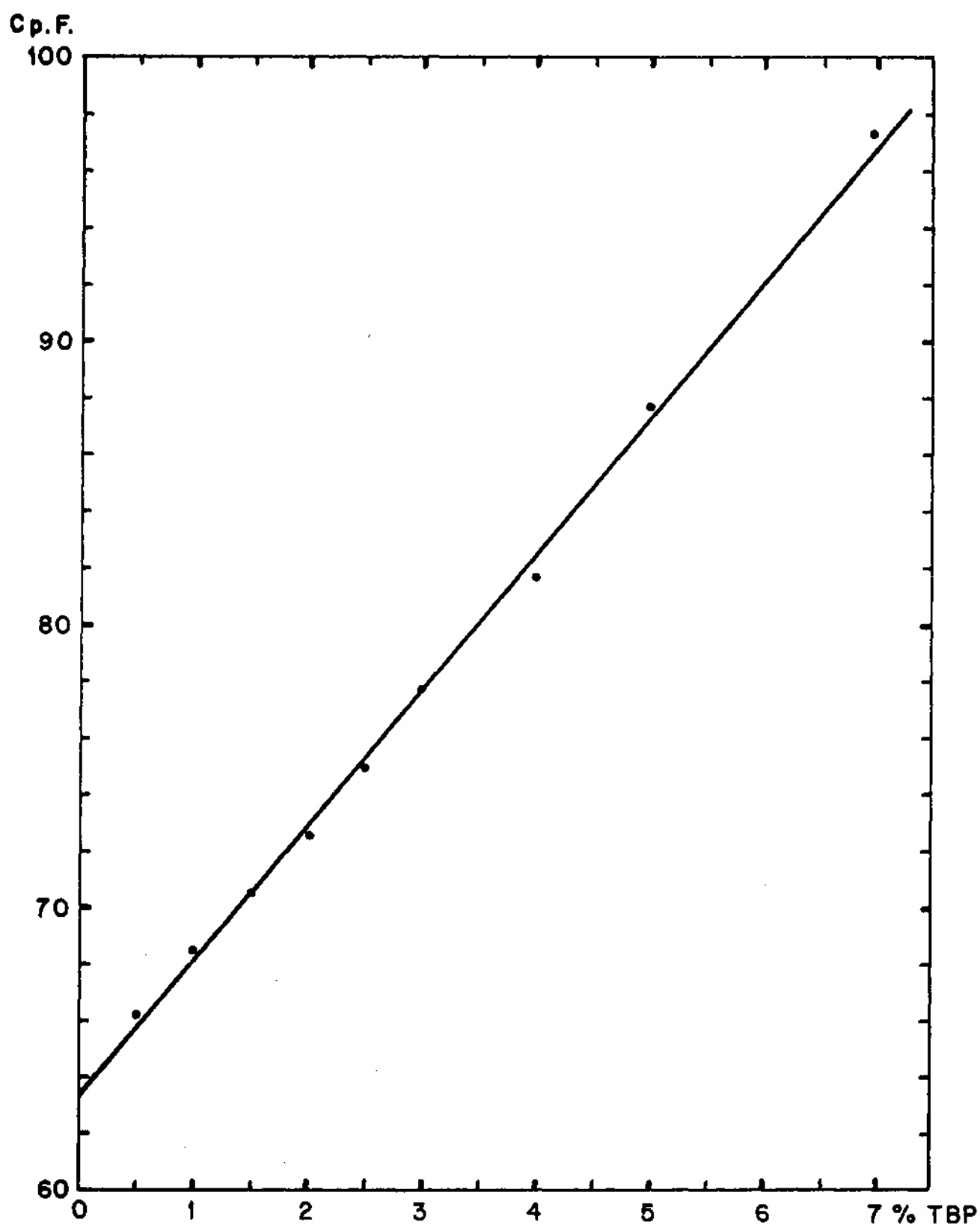


FIG. 3

CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL TBP
(SOLUCIONES SATURADAS CON $\text{NO}_3\text{H } 8\text{M}$)

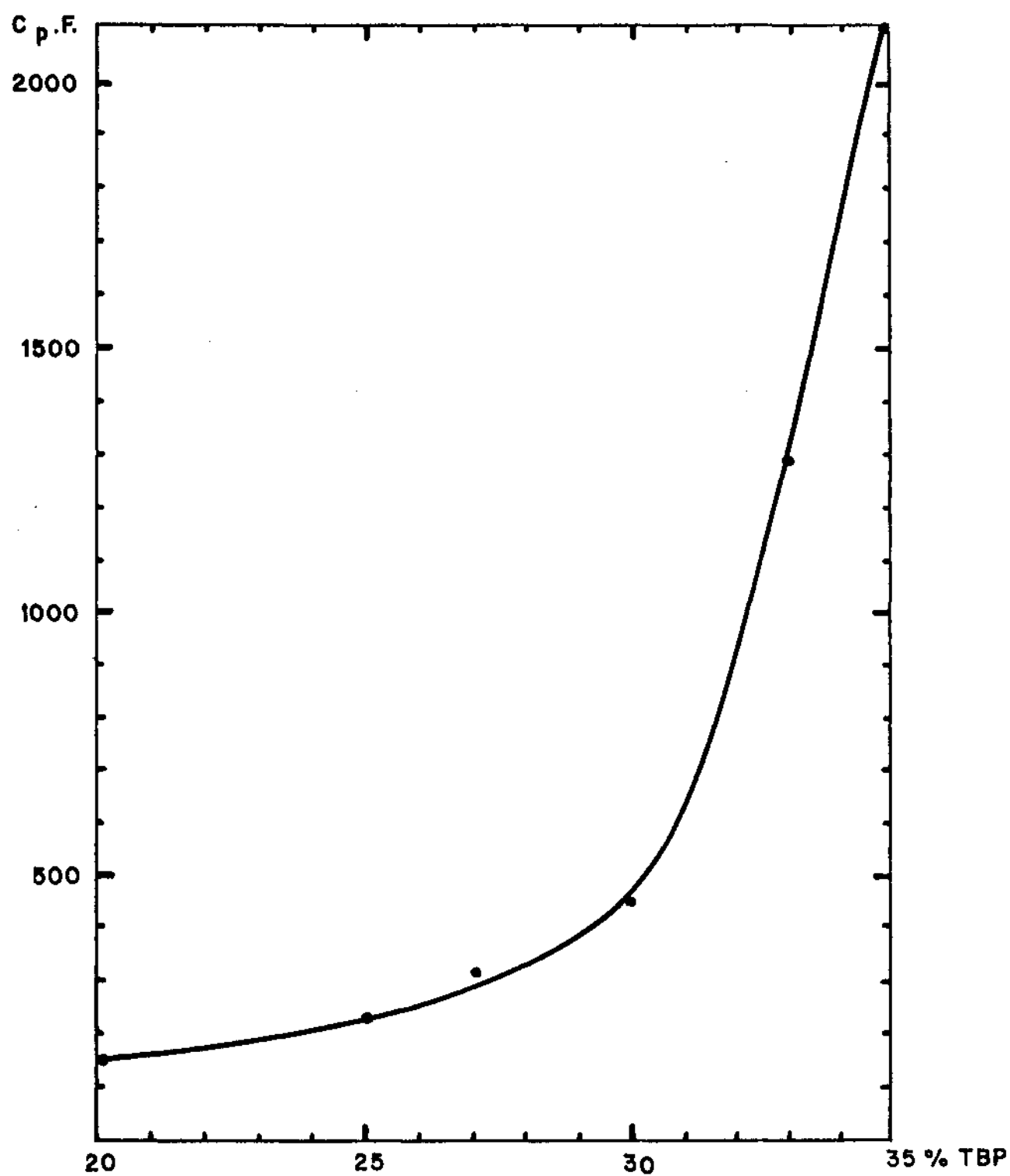


FIG. 4
CAPACIDAD EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL TBP
(SOLUCIONES SATURADAS CON NO_3HBM)

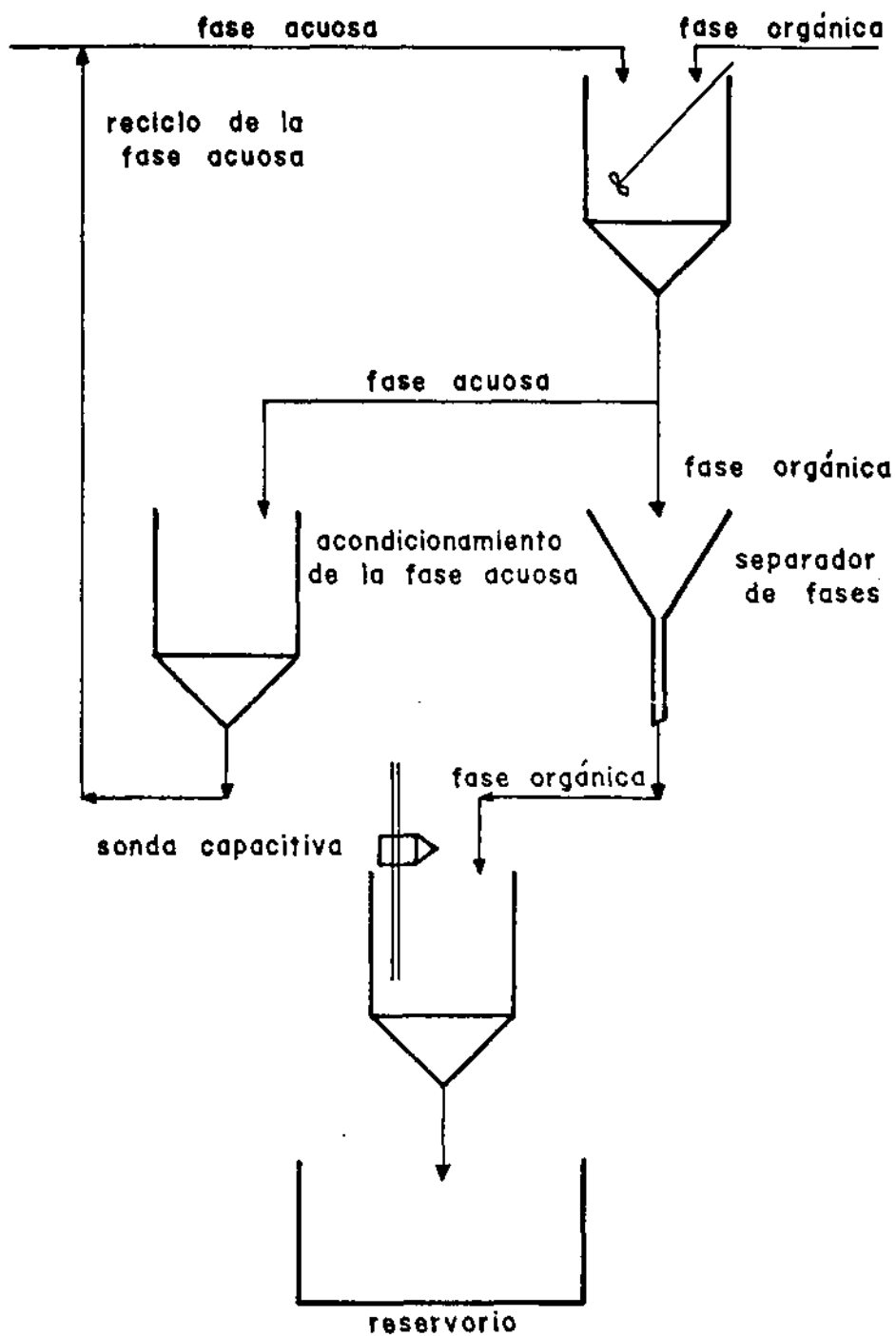


FIG. 5

ESQUEMA PARA DETERMINAR TBP - Kerosene "ON LINE"