

Biblioteca	
PUBLICACIONES	
1	AÑO 1981

Control analítico durante la producción de compuestos de pureza nuclear

N. Caracotche de Pérez* E. Lando* R.L. Lorenzatto* J.A. Serricchio*

El Complejo Fabril Córdoba, organismo de la Dirección de Suministros Nucleares de la C.N.E.A., se encuentra en estos momentos abocado a la importante tarea de definir la línea de producción de UO_2 .

Es bien conocido el hecho de que este producto debe reunir cualidades especiales, a fin de ser apto durante la fabricación de los elementos combustibles. Fundamentalmente dichas cualidades son: su grado de pureza química y sus características físicas.

Se considera importante reseñar someramente los procesos actualmente en desarrollo, a fin de ubicar los diferentes controles necesarios:

La materia prima es el concentrado de uranio (yellow cake) producido por las 4 plantas de concentración actualmente en producción: Los Adobes (Chubut), Malargüe (Mendoza), Don Otto (Salta) y la recientemente inaugurada de San Rafael (Mendoza).

Este concentrado es un producto impuro, con una ley de alrededor de 70-75% de uranio (expresado como U_3O_8), que se recibe en tambores de aproximadamente 200 Kg. Se lo disuelve con solución de ácido sulfúrico y, previo ajuste de concentración y acidez, ingresa a la planta de extracción por solventes.

En ella, la solución sulfúrica conteniendo el uranio e impurezas, se encuentra en contracorriente con una solución orgánica constituida por kerosene, una amina terciaria (Adogen 364 ó Alamine

*División Laboratorio Analítico Complejo Fabril Córdoba
División de Suministros Nucleares - Gerencia de Producción - C.N.E.A.

336) En concentración 0,1 M, más un 3% de Isodecanol (indispensable para asegurar una correcta separación de fases acuoso-orgánicas). La planta de extracción por solventes consta de 5 etapas por el sistema mezclador-decantador, al cabo de las cuales se obtiene una fase orgánica conteniendo el uranio y prácticamente cero de impurezas y una fase acuosa con concentraciones despreciables de uranio (< 10 ppm).

• El paso siguiente consiste en el original proceso de la elución precipitante, actualmente en desarrollo en el Complejo Fabril Córdoba. Por el mismo se ponen en íntimo contacto el orgánico cargado en uranio con una solución eluyente constituida por $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ y $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ saturada en uranio. En esas condiciones el uranio migra de la faz orgánica a la acuosa, pero al encontrar condiciones de saturación inmediatamente cristaliza en forma de AUTC (uranil carbonato de amonio). Esta cristalización completa la eliminación de las impurezas que originalmente traía el yellow-coke.

Los cristales de AUTC se filtran y lavan, sobre todo para eliminar los restos de SO_4 aportados por la solución de elución.

El AUTC es calcinado a 300°C transformándose en UO_3 . En esta operación se recuperan el CO_2 y NH_3 formados, en forma de solución de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$. Finalmente, el UO_3 es reducido a 700° , en corriente de H_2 , para obtener el UO_2 objetivo final del proceso.

En la organización del laboratorio químico, están bien definidas dos líneas: una de química analítica "convencional", considerando como tal las clásicas determinaciones volumétricas, gravimétricas, potenciométricas y, sobre todo, espectrofotométricas, tanto ópticas como de Absorción Atómica; y una línea automatizada, puramente instrumental.

Para la primera se cuenta ya con 3 laboratorios funcionando donde se ha puesto a punto casi todas las determinaciones necesarias. Es de hacer notar que estas determinaciones químicas, si bien de gran precisión, son en algunos casos de no muy rápida respuesta, razón por la cual ha sido imprescindible pensar en sistemas espectrométricos, con computación incluida. Esta segunda línea, que se denomina "puramente instrumental" no se ha aún incorporado, aunque se ha implementado ya la licitación y realizado la adjudicación de un sistema automático por espectrometría de FRX, dispersivo en energías, marca KeveX, Modelo 0700. Se espera contar con este equipo a mediados del año próximo. Descontando que, una vez puestas a punto las metodologías correspondientes, para lo cual se cuenta con el apoyo que en todo momento prestarán los laboratorios de química convencional, la producción fabril podrá controlarse en todas sus etapas con la celeridad requerida.

Definidas ya las diferentes etapas del proceso, se describirá el control analítico que se presta a cada sector.

1 - MUESTREO DE CONCENTRADOS

El sector que ejerce la auditoría de los concentrados de las diversas plantas que envían su producción a Córdoba, realiza el muestreo de los mismos en el Complejo Fabril Córdoba y los remite a laboratorio para ser analizados. Se les determina la humedad, uranio e impurezas, a saber:

1.1. Humedad: considerando que los concentrados de uranio recibidos son amónicos, se determina la pérdida de peso a 110° durante 24 horas.

1.2. Uranio: Se analiza sobre la muestra tal como se recibe (sin secar). Existen 2 ó 3 métodos habitualmente utilizados. De ellos utilizamos el siguiente: disolución nítrica del concentrado. Ajuste de la acidez a 5,5 M. Pasaje de la solución a través de una columna cromatográfica conteniendo un polímero (KF 6069 de la 3 M Co) saturado con TBP. De este modo se fija cuantitativamente el U pasando todas las impurezas en la solución nítrica.

Sigue un lavado y posterior elución del uranio con agua destilada.

Ajuste de la acidez y pasaje de la solución conteniendo el uranio puro a través de una columna reductora de plomo, malla 20. De este modo el U se reduce de 6 (+) a 4 (+) pudiendo entonces ser exactamente valorado volumétricamente con una solución de sulfato cérico 0,1 M.

1.3. Impurezas: A continuación se describen las que actualmente se controlan:

—Sulfatos: Determinación gravimétrica como $\text{SO}_4 \text{Ba}$

—Fósforo: Determinación colorimétrica como ác. molibdovanadofosfórico.

—Hierro: Determinación colorimétrica con orto-fenantrolina, previa reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} con clorhidrato de hidroxilamina.

—Silíce: Determinación gravimétrica.

—Molibdeno: Determinación gravimétrica con alfabenzoinoxima o alternativa colorimétrica con tiocianato para casos de concentraciones muy bajas.

—Carbonatos: Det. gravimétrica mediante tren de absorción.

2 - PLANTA DE EXTRACCION POR SOLVENTES

2.1. Disolución de concentrados:

—Uranio: Método colorimétrico con dibenzoilmetano.

—pH y f.e.m.: método potenciométrico.

- Frecuencia : 1 c/2 días
- Tiempo respuesta: 30 minutos
- Valores normales : 80 – 100 g/l pH: 1 fem: 400

2.2. Acuoso fresco:

—Uranio: método colodimétrico con dibenzoilmetano

—pH y fem: método potenciométrico

- Frecuencia : 1/turno
- Tiempo respuesta: 30 minutos
- Valores normales : 10 g/l pH: 1 fem: 400

2.3. Acuoso agotado:

—Uranio: método colodimétrico con dibenzoilmetano

- Frecuencia : 1 c/2 hs.
- Tiempo respuesta: 20 minutos
- Valores normales : 10 ppm

2.4. Orgánico fresco:

—Concentración de Amina: titulación potenciométrica con solución de HC₁ 0,1 M en alcohol isopropílico.

Previamente la muestra es preparada de la manera siguiente: Agitación en embudo separador con 2 porciones de 80 ml de CO₃Na₂ 10%, seguido de 2 lavados con agua. De este modo transformamos la amina en su estado libre. La fracción orgánica así lavada; es centrifugada y filtrada, tomándose entonces la alícuota para la determinación.

—Concentración de Isodecanol: éste método se basa en la reacción entre el anhídrido acético y el compuesto orgánico hidróxilo.

Las aminas primarias y secundarias interfieren, pero en este caso, el hecho carece de significación, ya que la presencia de ellas en la ADOGEN 368 (es una amina terciaria) es ínfima.

Se utiliza una muestra preparada como se describió para Aminas (normalmente estas 2 determinaciones se solicitan en forma conjunta).

Se coloca en un erlenmeyer que posee un refrigerante a reflujo, junto con la mezcla acetilante (constituida por 1 vol. de anhídrido acético + 9 vol. de Piratina). Todo sobre un baño María.

Se mantiene en digestión durante 1 hora, al cabo de la cual se enfría y valora con solución 1 N de NaOH.

- Frecuencia : 1 vez por semana
- Tiempo respuesta: 2 — 3 horas
- Valores normales : 0,1 N y 3%

2.5 Orgánico Cargado:

—Uranio: método colorimétrico con peróxido de hidrógeno, previa extracción del uranio con solución 10% de CO₃ Na₂.

- Frecuencia : 1/turno
- Tiempo respuesta: 1 hora
- Valores normales : 7 g/l

2.6. Eluyente Fresco:

—Agua desionizada. determinación de

- Sólidos totales : conductimetría
- Si : colorimetría

- Fe : colorimetría
- Ca : AA

CO₃²⁻ CO₃H OH : Método volumétrico por doble titulación con Naranja de Metilo y fenolftaleína.

Considerando la imprecisión provocado por la presencia de iones NH₄⁺, realizamos un previo pasaje de la muestra a través de una columna conteniendo una resina catiónica, en su forma Na⁺ (Amberlita IR — 120 de Rohm-Haas). De este modo el problema queda reducido a la sencilla doble valoración de la mezcla CO₃ Na₂ — OHNa ó CO₃ Na₂

— CO₃ HNa.

—pH: Determinación potenciométrica

—SO₄ (NH₄): Determinación gravimétrica como SO₄ Ba

- Frecuencia : 1/turno
- Tiempo respuesta: 6 horas (al incluir SO₄ gravimét.)
- Valores normales : depende del "modelo" que se trabaje

CO₃ (NH₄)₂ = 0,5 a 2,0 M

SO₄ (NH₄)₂ = 0,75 a 1,5 M

pH = 10

2.7. Eluyente Agotado:

Las mismas determinaciones que se citaron anteriormente más:

—Uranio: Método colorimétrico con DBM

- Frecuencia : 1/turno
- Tiempo respuesta: 6 horas
- Valores normales : Depende del modelo: en general se enriquece en SO₄ y desciende en CO₃

pH: 9

U₃O₈: 1 — 1,5 g/l

2.8. AUTC (uranil tricarbonato de amonio):

U₃O₈ = 53,75%

—Estequiometría: CO₃ = 34,47%

NH₃ = 13,05%

—Uranio: Det. gravimétrica como U₃O₈ por calcinación directa.

—Carbonatos: Det. gravimétrica mediante tren de absorción.

—Amonio: Det. volumétrica de Kjeldahl, previo desplazamiento en caliente del NH₄⁺ por una base fuerte (NaOH) el NH₃ se recoge en una solución valorada de HC1 0,1 N titulándose el exceso con NaOH.

—Agua: Por destilación por arrastre con xilol. En el recipiente de medida se lee directamente el contenido de agua.

—Sulfatos:

- Contenido de $\text{SO}_4 > 1000$ ppm: determinación gravimétrica como $\text{SO}_4 \text{ Ba}$
- Contenido de $\text{SO}_4 > 1000$ ppm: Actualmente el laboratorio está finalizando la puesta a punto de un original método que permite exactas determinaciones de cantidades muy pequeñas de $\text{SO}_4 (< 10 \text{ ppm})$.

Para ello se disuelve la muestra en medio HCl y se pasa a través de una columna de vidrio conteniendo Alumina Activada (A1203) 90 activo, tipo ácido —grado 1— (para cromatografía en columna, de MERCK).

De este modo se fija cuantitativamente el SO_4 separándolo del uranio.

Luego de los lavados correspondientes, el SO_4 fijado se eluye en medio amoniacal 1 M.

La solución pasante es acidificada con ClO_4H 0,1 M. Se le agrega una mezcla de metanol-formaldehído 1 + 1 a los efectos de disminuir el producto de solubilidad del SO_4Pb que se formará.

Finalmente se valora con $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$ 10^{-3} M, utilizando un ionómetro ORION con electrodo de Pb (mientras haya SO_4 , presente va consumiendo el $(\text{ClO}_4)_2$, el punto final se evidencia por un salto en los mV acusado por la presencia de Pb^{+2} libre).

Trabajando con 50 g de muestra podemos determinar 10 ppm de SO_4 .

Impurezas:

Durante el control de producción se solicitan continuamente determinaciones que pueden poner en evidencia contaminaciones accidentales, a saber:

—Silicio: Determinación colorimétrica por formación del complejo amarillo silicomolibdato.

—Hierro: Determinación colorimétrica con fenantrolina.

—Calcio: Mediante A.A., previa separación del uranio por columna de Kel-F-TBP.

Ahora bien, cuando se constituyen lotes importantes se efectúan determinaciones completas según especificaciones. Para ello se transforma el AUTC en U_3O_8 por calcinación. Este U_3O_8 se analiza espectrográficamente en los laboratorios de la Div. Química Analítica de la Gerencia de Procesos Químicos de nuestra Sede Central. Como se dijo al principio de esta nota, este apoyo será prestado hasta que se ponga a punto el espectrómetro por FRX, el que se recibirá en el 2° Semestre del año próximo.

Mientras tanto, el laboratorio químico realiza por espectrofotometría óptica o de A.A. gran parte de las determinaciones establecidas por las especificaciones.

En el caso de AA se efectúa una previa separación del uranio pasando una solución en medio

HNO_3 5,5 M por una columna conteniendo Kel'F - TBP (tal como se citó en la determinación de U en concentrador). A la solución pasante, conteniendo todas las impurezas, se la somete a las determinaciones deseadas empleando para cada elemento la lámpara de cátodo hueco correspondiente.

Estas determinaciones por AA se las complementan, en algunos casos en que se logra mayor precisión, con determinaciones colorimétricas. Por ejemplo el Mo, en que con el método clásico de tiocianato se logra determinar hasta 1 ppm (que por AA no alcanzamos).

3 - PLANTA DE CONVERSION

3.1. UO_3 :

Es el producto formado luego de la descomposición térmica (300°)

Uranio: Determinación gravimétrica como U_3O_8

Carbonatos: Tren absorción (método descrito en AUTO)

Amonio: Método Kjeldahl (método descrito en AUTC)

Agua: Método Karl Fisher (Aquameter Beckman). Alternativa ante valores altos: método Penfield.

Silicio: Colorimetría complejo silicomolibdato

Hierro: Colorimetría fenantrolina

Calcio: AA

Sulfatos: Los 2 métodos citados para AUTC.

3.2. UO_2 :

Es el producto final, obtenido por reducción del UO_3 a 700° , en corriente de H_2 .

Como tal merece los mayores controles de producción, para este tipo de compuesto, en el que son de fundamental importancia sus condiciones de sinterabilidad, son las características físicas las que requieren los mayores controles (fluidez, densidad aparente, densidad TAP, densidad real, superficie específica, diámetro medio de partícula, granulometría y observación microscópica).

En cuanto a los controles químicos, el laboratorio realiza normalmente una serie de determinaciones de rutina las que son indispensables para tener una rápida respuesta de la eficiencia del proceso.

Asimismo, cuando se integra un lote (200 kg por ejemplo), luego de muestreo se le efectúa un análisis completo incluyendo todas las impurezas en los rangos de ppm establecidos por las especificaciones. Al igual que lo señalado para el caso AUTC, por el momento para varias de estas determinaciones se cuenta con el valioso apoyo de la Div. Analítica de la Gerencia de Procesos Químicos de nuestra Sede Central.

Los controles de rutina que se realizan en Córdoba son:

—Uranio: determinación gravimétrica como U_3O_8 .



GRUPO JUNCAL

SEGUROS Y REASEGUROS

- LA UNIVERSAL
- LA AUSTRAL
- FENIX DEL RIO DE LA PLATA
- LA ANGLO ARGENTINA
- ATLANTIS
- LA PATAGONIA
- SOLVENCIA
- LIDER
- ASEGURADORA DE CREDITOS Y GARANTIAS

ASEGURADORES DE ATUCHA I

(EN TODO RIESGO DE CONSTRUCCION Y MONTAJE)

JUNCAL 1319 - (1092)BUENOS AIRES
TELEX: 21078 JUNCA AR
Tel.: 42-9881/9

- Relación Oxígeno/Uranio:
 - Det. gravimétrica por transformación a U_3O_8
 - Det. volumétrica por titulación del U_4 (+) en medio H_3PO_4
- Sulfatos: Considerando que en el UO_2 el tenor de SO_4 normalmente es ≤ 100 ppm de los 2 métodos citados para AUTC y UO_3 sólo se puede emplear el que utiliza la columna de Al_2O_3 y la valoración final con el electrodo específico de Pb.
- Silicio: Determinación colorimétrica complejo silicomolibdato.
- Hierro: Determinación colorimétrica fenantrolina.
- Calcio: Determinación AA.
- Molibdeno: Determinación colorimétrica con tiocianato.
- Cd - Cr - Ni: Determinación AA.
- Agua: Método Karl Fisher (Aquameter Beckman).
- Alternativa: Método Penfield (c/tubos especiales).

REFERENCIAS

SERRICCHIO J.A. "Planta de Refrigeración de Uranio de Córdoba". Informe interno de la ex Gerencia Materias Primas C.N.E.A. - MP/E/LN-114 (1973)
SERRICCHIO J.A. - LORENZATTO R.L. "Producción de Uranil Tricarbonato de Amonio (AUTC) en Escala de Planta Piloto: Su Control Analítico". Informe interno de la ex Gerencia Materias Primas C.N.E.A. - MP/E/LN-71 (1970) ●

SERVICIO I.A. 28

Recuperación integral de cigüeñales y ejes

NAFTERO Y DIESEL
ROTO - FISURADO - BAJO MEDIDA
HASTA 6 METROS DE LARGO.

RELLENO: aporte de material bajo arco sumergido logrando durezas hasta 55 Rc "C"

- MAGNAFLUX
- SOLDADURA
- RELLENO
- DISTENSIONADO
- TORNEADO
- RECTIFICADO
- TRATAMIENTOS.



**RELLENOS ELECTRONICOS
DEL TORTO**

Primer Establecimiento de Relleno
Electrónico de Cigüeñales.

JOSE A. CABRERA 5445/49
TEL. 771-2880/2726 (1414) Bs. As. - Argentina

STOCK DE CIGÜEÑALES REPARADOS PARA RECAMBIO

SERVICIO I.A. 27

SERVICIO I.A. 29