

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

03.73.30

CNEA/EN-34/106

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

SEPARACION DE CIRCONIO Y NIOBIO
DE URANIO IRRADIADO

POR

C.A. PELUFFO, A.J.G. MAROTO, G.A. DUPETIT
F. KAUFMANN Y J.G. FLEGENHEIMER

BUENOS AIRES

MAYO 1973

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

SEPARACION DE CIRCONIO Y NIOBIO
DE URANIO IRRADIADO

POR

C.A. PELUFFO, A.J.G. MAROTO, G.A. DUPETIT
F. KAUFMANN Y J.G. FLEGENHEIMER

BUENOS AIRES

MAYO 1973

RESUMEN

En este trabajo, realizado en escala de laboratorio, se propone un método para la separación de productos de fisión de uranio con miras a su utilización en plantas de reprocesamiento de combustibles nucleares irradiados.

Este método, basado en la adsorción selectiva del par circonio-niobio por la sílica coloidal, permite eliminar el 99,6% del Zr-95-Nb-95 de soluciones del disolvedor. Se minimizan de esta forma los problemas derivados de la radiólisis del terbutil-fosfato utilizado en las etapas de extracción y la formación de interfases en los mezcladores-decantadores.

ABSTRACT

In this work, performed in the laboratory scale, a method for the decontamination of Uranium from fission products is proposed. Its possible adoption in reprocessing plants is still a matter of study.

This method is based in the selective adsorption of Zr-95-Nb-95 by colloidal silica permitting a 99,6% separation efficiency of the above pair from dissolver solutions.

Problems derived from the radiolytic decomposition of TBP as well as those related to the formation of undesirable interfases in mixer-settlers, are minimized.

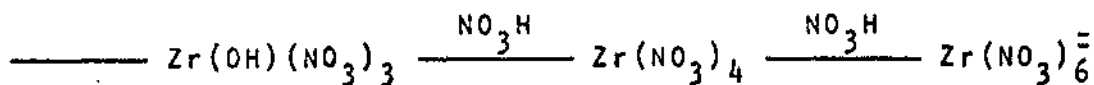
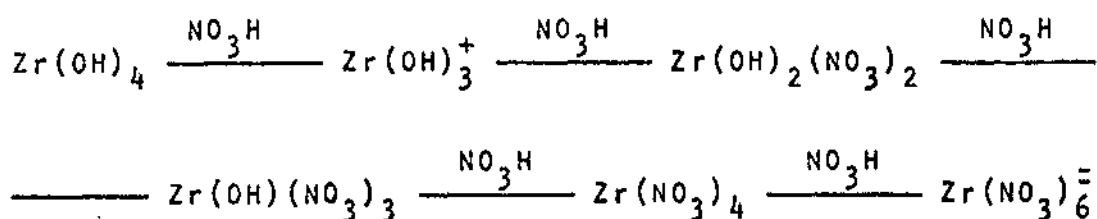
INTRODUCCION

En los procesos de extracción por solvente que utilizan las plantas de reprocesamiento para la separación del plutonio, neptunio y uranio y la decontaminación de estos elementos de los productos de fisión que se forman durante la irradiación de los elementos combustibles en el reactor nuclear, sólo 10 ó 12 son considerados de interés. Todos estos elementos excepto el rutenio, circonio y niobio tienen un comportamiento químico relativamente sencillo lo que conduce a una separación completa del uranio y del plutonio.

El problema en los procesos de extracción se halla entonces radicado en encontrar una adecuada separación del rutenio, circonio y niobio.

En las disoluciones de los combustibles nucleares por ácido nítrico el uranio es oxidado a $U(VI)$, la mayor parte del plutonio se encuentra como $Pu(IV)$ y en cantidades finitas como $Pu(III)$ y $Pu(VI)$ y el neptunio como $Np(V)$. En soluciones normalmente ácidas el circonio es tetravalente y el niobio posee valencia 3 ó 5.

Las diferentes formas iónicas en que se encuentra el circonio, en soluciones nítricas no son bien conocidas. Esto se debe a que el circonio es fácilmente hidrolizable aún en soluciones bastante ácidas, formando además complejos con iones nitratos y también coloides. La serie de complejos que se forma depende del grado de hidrólisis y nitración.



En soluciones del orden de 3 M NO_3H , con concentraciones de 10^{-3} M de Zr predominan las especies nitradas más altas. La proporción de las especies en equilibrio varía de acuerdo con la concentración del circonio, del ácido nítrico y del ión nitrato.

En las tablas I y II se ilustran la actividad individual de los productos de fisión en el caso del combustible nuclear del reactor RA-3. Estos datos fueron calculados para una disolución de 257,4 gr de U/100 litros con 170 días de irradiación y 150 días de enfriamiento.

La actividad verdadera es en realidad algo menor, pues en estos cálculos se despreciaron los tiempos de enfriamiento entre los ciclos.

De la tabla II se deduce que el aporte del par Zr-Nb⁹⁵ a la actividad y total es del orden del 82%.

Esta importante contribución a la actividad de la solución y su azaroso comportamiento en los procesos de extracción por el tributillfosfato (TBP) hace que sea importante tratar de encontrar un método para eliminarlos directamente de las soluciones de alimentación.

Las ventajas de la remoción de estos productos de fisión directamente en la etapa de alimentación de la planta de re-procesamiento, previo al proceso de extracción por solventes son:

- a. Separación de contaminantes del uranio y plutonio en una sola operación.

- b. Disminución del blindaje de la planta posterior a la etapa de separación.
- c. Disminución de la radiólisis de los extractantes orgánicos (TBP) y por ende un aumento del factor de decontaminación (la extracción del circonio aumenta con la cuarta potencia de la concentración del dibutilfosfato (DBP) que es un producto de radiólisis del TBP).
- d. Eliminación de la posibilidad de contaminación del producto final con reactivos que sería necesario emplear después de la extracción por solventes.

En principio para remover el par Zr-Nb de la solución del disolvedor podría utilizarse algún intercambiador iónico. Este no sólo debería ser selectivo para los productos de fisión, en las condiciones de acidez que se presenta en el disolvedor (0,4 M nítrico en el caso del reactor RA-3 y 2M nítrico para el reactor de Atucha) sino también debería ser fácil su eliminación de la solución después del tratamiento.

La selección de cambiadores se halla limitada a los de origen inorgánico debido a que las resinas sintéticas presentan el inconveniente de su inestabilidad tanto frente a las intensas radiaciones ionizantes procedentes de la desintegración de los elementos radioactivos como a la temperatura, disminuyendo su capacidad y perdiendo su selectividad iónica debido a la hidrólisis de los grupos funcionales (1).

Los intercambiadores inorgánicos parecen ser promisorios para este tipo de aplicación debido a su selectividad iónica, estabilidad térmica y estabilidad frente a las radiaciones; sin embargo debemos limitarnos a los cambiadores sintéticos,

debido a que se ha encontrado que los naturales (zeolitas) son inestables en medio ácido de alta concentración (2).

Este trabajo se ha realizado empleando a): sílice producida por Degussa (Alemania Occidental) según un proceso patentado, a partir del Cl_4Si ; su pureza es mayor que el 98%, calculado a partir de la sustancia calentada a 105°C y b): sílice producida "in situ" con metasilicato de sodio.

Materiales utilizados

- a. Nitrato de circonio cristalizado p.a. ($\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$) producido por E. Merck Darmstadt. Esta droga fue utilizada durante todas las experiencias como "muestra de circonio" sin otra purificación.
- b. Oxícloruro de circonio p.a. ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) producido por E. Merck Darmstadt, droga utilizada como patrón de comparación.
- c. Nitrato de aluminio p.a. ($(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) producido por Mallinckrodt.
- d. Gelatina comercial producida por Fleischmann Argentina Incorp. Esta macromolécula fue utilizada como floculante.
- e. Metasilicato de sodio cristalizado p.a. ($\text{SiO}_3\text{Na}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) producido por J. T. Baker Chem. Co.
- f. Sílice (SiO_2) fabricada por Degussa (Alemania Occidental). Denominación 2491/380. Área específica, determina-

da por B.E.T., de $(350 \pm 3) \text{ m}^2/\text{gr}$ (3). El tamaño de sus partículas primarias es de 3-15 μ . Los datos físicos químicos más importantes de este material se hallan en la tabla III.

Equipos de medición utilizados

- a. Multicanal intertechnique BM 96-B y equipos de interfaces. El detector y empleado fue un cristal de Ge-Li, Ortec de 24 cm^3 .
- b. Contador y de pozo de INa tipo integral line Harshaw de $1,87 \times 13,75 \text{ cm}$.
- c. Espectrofotómetro Beckman D.B.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Preparación de soluciones de circonio radioactivo

Para determinar la concentración de circonio se utilizó análisis por activación, ya que el método por pesada podía estar sujeto a errores debido a que no se conocía exactamente la composición del nitrato de circonio. La droga patrón que se utilizó para este fin fue el oxiclورو de circonio.

Las muestras fueron irradiadas en el reactor RA-3, al mismo tiempo y bajo el mismo flujo de neutrones y analizadas con un multicanal a través de los picos de Zr^{95} (756 keV).

Una vez determinado el contenido de circonio por gramo de

nitrate de circonio, se irradió en el RA-3, una cantidad prefijada para preparar las soluciones.

En esta irradiación se producen preferentemente los siguientes isótopos ^{97}Zr ($T_{1/2} = 16,8$ horas), ^{95}Zr ($T_{1/2} = 65$ días), ^{95}Nb ($T_{1/2} = 35$ días, como resultado de la desintegración del ^{95}Zr) y ^{181}Hf ($T_{1/2} = 42,5$ días) este último es debido a las impurezas de hafnio que se hallan presentes en la sal. A pesar de que el hafnio se encuentra a nivel de trazas, después de la irradiación su actividad es relativamente importante debido a que tiene una sección eficaz térmica bastante considerable ($\sigma = 12,6$ b).

La sal irradiada se disolvió en soluciones ácidas. La concentración resultante fue de 100 mgr Zr/litro.

Este estudio, en principio se limitó a las condiciones en que se encontraría el circonio en el tanque de disolución de los elementos combustibles en el caso del reactor de Atucha (en medio ácido nítrico 2 M) y en el reactor RA-3 (medio nítrico 0,4 M y 1,9 M en nitrato de aluminio).

El nitrato de circonio fue disuelto en las soluciones 2 M y 0,4 M nítricas y hervido por espacio de 5 horas. Con este procedimiento se imitan las condiciones del disolvedor de la planta de reprocesamiento al mismo tiempo que sirve para minimizar los errores debido a la adsorción del circonio sobre las paredes de vidrio del recipiente. Estas soluciones así preparadas fueron consideradas como punto de partida de estas experiencias.

Preparación de soluciones de neptunio, plutonio y productos de fisión.

Para preparar las soluciones de neptunio, plutonio y productos de fisión se irradió neptunio-237 en el reactor RA-3, durante una hora a 4 MW, bajo un flujo del orden de 10^{13} n/cm² seg.

Durante la irradiación del neptunio 237 por reacción (n, γ) se produce ²³⁸Pu y productos de fisión entre los que se encuentran ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁰Ba-La, ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru-Rh, ¹⁴⁴Pr, ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, etc. De esta forma al disolver el neptunio irradiado en soluciones nítricas estamos en condiciones de estudiar simultáneamente la adsorción de estos iones por el cambiador.

Preparación de soluciones sintéticas

Las soluciones sintéticas fueron preparadas por adición de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, previamente purificado y $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ a las soluciones de ⁹⁵Zr.

Estudio de adsorción

El método utilizado para obtener el porcentaje de ión adsorbido consistió en agitar durante un determinado tiempo un volumen dado de la solución de los iones problema, de concentración conocida, con cantidades pesadas de adsorbentes. Las dos fases (sólido y líquido) fueron separadas agregando gelatina como floculante y posterior centrifugación (4). La fase acuosa fue analizada respecto al ión problema. Por diferencia se obtiene la cantidad fijada en el cambiador.

Estos estudios fueron realizados a temperatura ambiente y a ebullición. En el primer caso se agitó la solución con un agitador magnético, mientras que en el otro se consideró su ficiente la agitación térmica producida.

La efectividad de la separación del adsorbente por el método anteriormente descrito fue estudiado a través de reiterados tratamientos. Su valoración fue realizada con ayuda de un espectrofotómetro.

Determinación de la concentración de los iones.

El uranio fue determinado por método coulombimétrico mediante un coulombímetro modelo XV-101 de la CNEA (5) (6).

El ^{237}Np y el ^{238}Pu fueron determinados por espectrometría α . El ^{95}Zr y el ^{95}Nb fueron medidos a través de espectrometría y mediante integración de los picos.

De las experiencias se pudo observar que los resultados obtenidos a través del análisis de espectrometría y eran casi coincidentes dentro del error experimental, con los valores que se obtenían a través de mediciones de actividad y total, con el contador de pozo. Esto es debido a que el Hf sigue el comportamiento del Zr y del Nb y su aporte a la actividad de la muestra es muy grande frente a la del Nb por ejemplo.

Los demás productos de fisión fueron estudiados a través del análisis espectral y que se obtiene con el detector de Ge-Li.

Resultados experimentales

Los adsorbentes utilizados fueron la sílice provista por Degussa y la que se obtuvo por polimerización de meta-silicato de sodio en medio nítrico.

Estudio preliminar

En la Fig. 1 se ilustran los resultados obtenidos empleando metasilicato de sodio. Esta experiencia se realizó a temperatura de ebullición y la acidez del medio fue de 2 M nítrico.

En la Fig. 1 la concentración de metasilicato de sodio empleado se halla expresada en gramos de SiO_2 por litro, de esta manera se tiene un punto de referencia para comparar estas experiencias con aquellas en las que se utilizó SiO_2 producido por Degussa.

A pesar de los resultados obtenidos, la línea de trabajo con metasilicato de sodio fue abandonada al observarse que cuando la concentración de este era del orden de 20 gr/l (expresado como SiO_2) en ácido nítrico 2 M, se produjo la gelación de la solución. Este fenómeno hace que no sea posible su utilización en el tanque de disolución de la planta de reprocesamiento.

Sistema nitrato de uranio-aerosil

Se ha estudiado la adsorción del ión uranilo en los sistemas nitrato de uranio-aerosil para concentraciones de 2-200 gr U/l, 0,4 y 2 M en nítrico, a temperatura ambiente y ebullición.

Efecto del tiempo de tratamiento

Utilizando concentraciones de aerosil de 10 gr/l, 2 gr de U/l y $0,4\text{ M NO}_3H$ en fase acuosa, se estudió la influencia del tiempo de agitación a temperatura ambiente. Se observó que entre 0,5 - 5 horas de agitación la fijación del ión uranilo, en estas condiciones, es no detectable.

El mismo resultado fue obtenido cuando estas experiencias se realizaron a temperatura de ebullición y en el rango de acidez nítrica $0,4 - 2\text{ M}$.

Sistema $^{95}Zr - ^{95}Nb$ - aerosil

En la Fig. 2 se halla graficado el porcentaje de circonio y niobio adsorbido en función del tiempo de agitación. Estas experiencias fueron realizadas a $22^\circ C$ y a $100^\circ C$ empleando en todos los casos 10 gr/l de SiO_2 como adsorbente.

En la Fig. 2 aparece una sola curva de adsorción, a cada temperatura, debido a que la adsorción del niobio y circonio son iguales dentro del error experimental.

En la Fig. 1 se encuentra el porcentaje de $^{95}Zr - ^{95}Nb$ en función de la concentración del adsorbente. Estas curvas fueron realizadas a temperatura ambiente y a ebullición, la acidez del medio se mantuvo a 2 M nítrico y el tiempo de agitación empleado fue de 5 horas.

Estudio de adsorción de neptunio, plutonio y otros productos de fisión sobre el aerosil

Este trabajo fue realizado en medio nítrico 0,4 M y 2 M a 22°C y a temperatura de ebullición de la solución. En todas estas experiencias la concentración de iones bajo estudio se mantuvo constante. La influencia del tiempo de agitación en la adsorción fue estudiado en el rango de 0,5 a 20 horas.

En estas condiciones la adsorción del neptunio y del plutonio no es detectable dentro del error experimental. Esta determinación fue realizada por conteo y espectrometría α .

Los restantes productos de fisión fueron analizados mediante espectrometría γ . En la tabla IV se registraron los resultados hallados, en medio nítrico 0,4 M, con un tiempo de agitación de 5 horas.

De los resultados hallados puede concluirse, que en las condiciones de trabajo empleadas, los únicos productos de fisión que se adsorben sobre el aerosil son: el circonio, el niobio, el hafnio y el cerio.

Estas mismas conclusiones fueron obtenidas trabajando en medio nítrico 2 M.

DISCUSION

En un trabajo anterior (7) se demostró que el estado superficial de aerosil depende fuertemente de un tratamiento térmico.

Okkerse y Boer (8) encontraron que muestras de sílice sumergidas y calentadas en agua en presencia de ácidos y sales aumentaba el grado de hidrosilación superficial. Este incremento de grupos oxidrilos fue atribuido a reacciones de condensación y descondensación sobre la superficie de la sílice. Este hecho explicaría el aumento de la adsorción (Fig. 1) de los iones sobre el aerosil al incrementarse la temperatura de la suspensión, siempre que se aceptara que este fenómeno es debido a un intercambio iónico entre los grupos superficiales del aerosil y los iones de la solución.

La adsorción del protoactinio sobre sílice fue anteriormente observada por Davydov et al (9) a partir de diversas soluciones ácidas encontrando que se adsorbe a razón de 90% en medio nítrico entre 1 a 10 M, pero que este disminuye fuertemente en presencia de iones circonio.

CONCLUSIONES

De la información que se extrae de este trabajo permite enunciar las siguientes conclusiones primarias:

- a. En el rango de acidez nítrico 0,4-2 M el uranio, neptunio y plutonio no son adsorbidos por el aerosil.
- b. Es posible eliminar más del 99% del para circonio-niobio de las soluciones.

Ambas observaciones hacen factible utilizar, en el reprocesamiento de los elementos combustibles nucleares, aerosil para eliminar el par circonio-niobio.

TABLA I

Isótopo	Actividad (Ci)
$^{144}\text{Ce-Pr}$	8034
^{95}Nb	4553
^{95}Zr	2946
^{91}Y	2380
^{89}Sr	1610
^{147}Pm	750
^{141}Ce	640
^{103}Ru	560
$^{106}\text{Ru-Rh}$	455
$^{137}\text{Cs-Ba}$	375
^{85}Kr	268
$^{90}\text{Sr-Y}$	375
$^{140}\text{Ba-La}$	107
TOTAL	22.957 Ci

En la planta de Reprocesamiento estos se encuentran disueltos en 100 litros, obteniéndose de esta manera una actividad de 230 mCi/ml.

TABLA II

Repartición de la actividad %

Pf	Grupo(Kev)	%/100desin	MCi%/ml
^{95}Nb	600-800	99	45,1
^{95}Zr	600-800	97,6	28,8
^{103}Ru	400-600	91,2	5,1
	600-800	5,6	0,31
$^{106}\text{Ru-Rh}$	400-600	20,5	0,465
	600-800	10,6	0,29
	800-1000	0,44	0,011
	1000-1200	1,87	0,0425
	1400-1600	0,163	0,0037
	1600-1800	0,039	0,0009
	1800-2000	0,017	0,0003
	2000-2200	0,027	0,0006
	2200-2400	0,035	0,0008
	2600-2800	0,006	0,0002
	2800-3000	0,004	0,0001
$^{144}\text{Ce-Pr}$	100-200	11,0	4,42
	600-800	1,51	0,60
	1400-1600	0,35	0,14
	2000-2200	0,86	0,35
^{141}Ce	100-200	49,3	3,15

$^{137}\text{Cs-Ba}$	600-800	85,0	1,60
^{140}Be	100-200	6,4	0,0034
^{140}Be	200-400	4,1	0,0022
	400-600	29,2	0,0156
^{140}La	100-200	0,68	
	200-400	21,8	0,0116
	400-600	49,8	0,265
	600-800	4,5	
	800-1000	39,5	0,0211
	1000-1200	1,05	
	1400-1600	96,5	0,0515
	2000-2200	0,43	
	2200-2400	0,82	
	2400-2600	3,34	
	2800-3000	0,08	
	TOTAL		90,5 mCi/l/ml

TABLA III

Características de la sílice

Aspecto	polvo incoherente blanco azulado
%SiO ₂	98
%Al ₂ O ₃	0,05
%TiO ₂	0,03
%Fe ₂ O ₃	0,003
% metales pesados	vestigios
%ClH (por argentometría)	0,025
índice de acidez (mgr KOH/gr)	0,2-0,7
peso específico (gr/cm ³)	2,36
estructura Rayos X	amorfa
índice de conductividad al calor (kcal/mh°C)	0,022

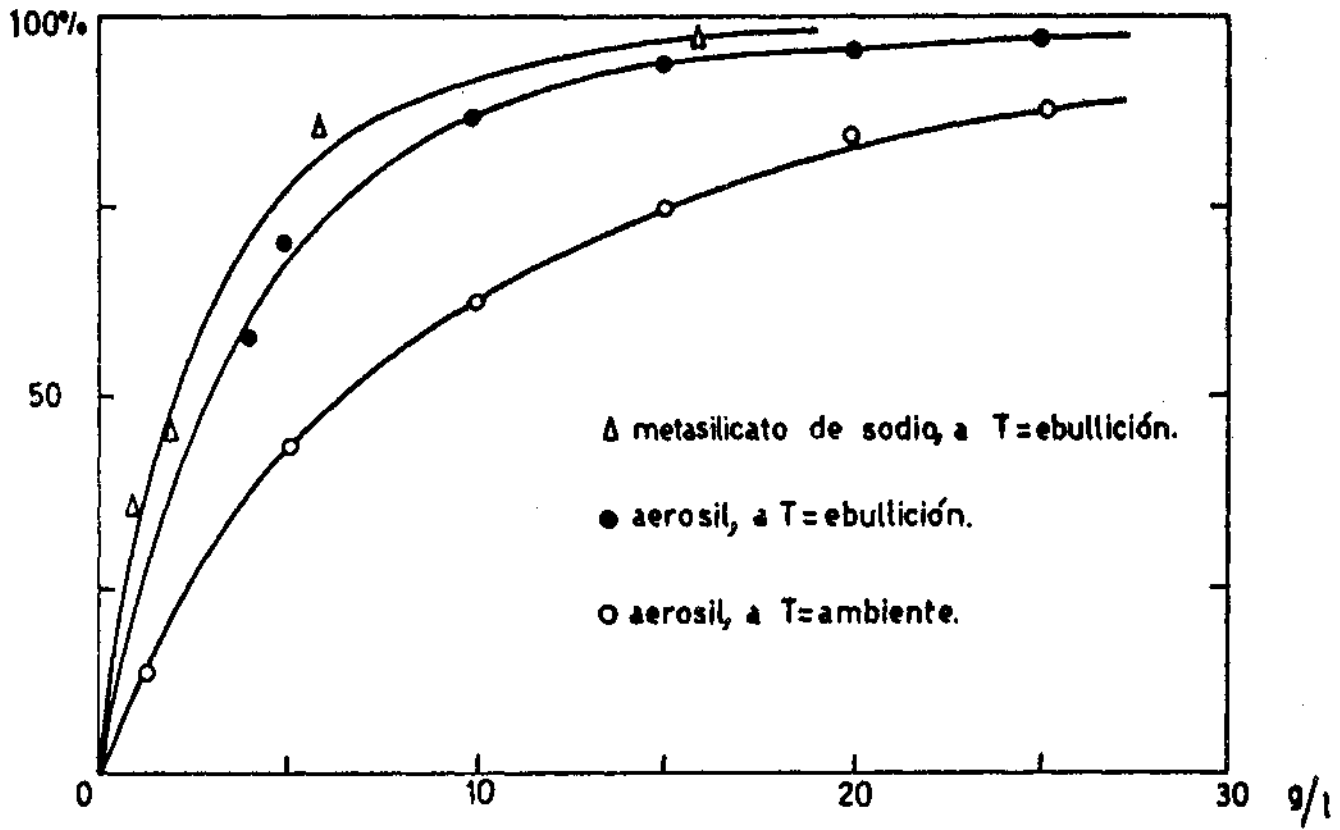
TABLA IV

Isótopo	% adsorbido
^{103}Ru	no detectable
^{106}Rh	no detectable
^{137}Cs	no detectable
^{140}Be	no detectable
^{140}La	no detectable
^{237}Np	no detectable
^{233}Pa	53
^{141}Ce	22

REFERENCIAS

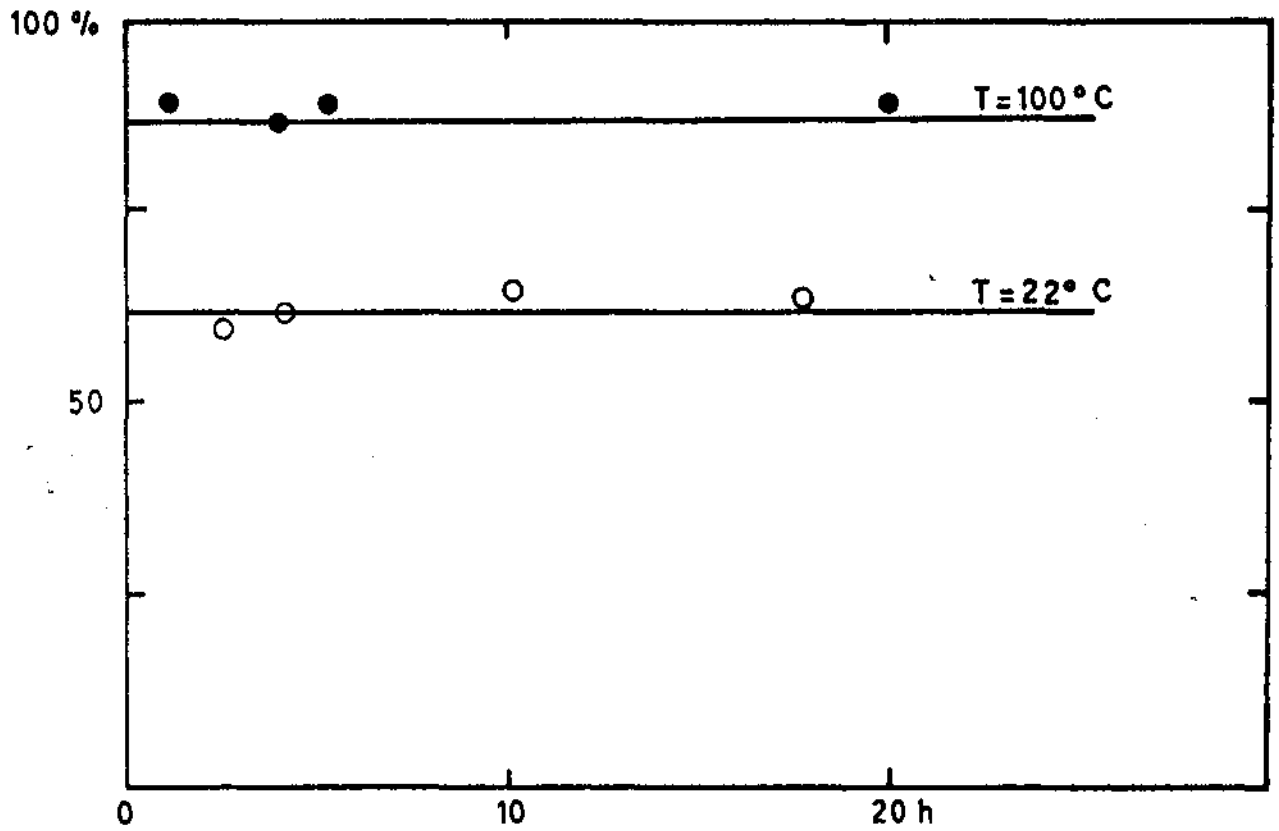
1. Amphlett C.B. Proc. 2nd Int. Conf. Gen. 28. 17 (1958).
2. Rodríguez Parra M., Uriarte Hueda A. y Lopez Perez B. Anales Asoc. de la R. Soc. Española de Física y Química Sec. B 62 (1966) 1275.
3. A.J.G. Maroto y Griot O. Anales Asoc. Quím. Arg. 58:3 (1970) 175.
4. Peluffo C.A., Maroto A.J.G. CNEA/EN - 22/69 (1972).
5. Departamento de Reprocesamiento CNEA "Métodos analíticos Planta Reprocesadora de elementos irradiados" (1965).
6. Krausse W.J. Y Dupetit G.A. CNEA/EN 192 (1967).
7. Maroto A.J.G. y Griot O. Com. Científ. 16 1 (1969).
8. Okkerse O. Boer J.H. Silicates Ind. 27 195 (1962).
9. Davydov A.V., Marov I.N. and Palei P.N. Colloques Internationaux du centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, Institut du Radium 2-8 juillet 1965.

Fig.1



Absorción porcentual del par circonio-niobio en función de la
concentración del absorbente,

Fig 2



Absorción porcentual del par circonio-niobio en función del tiempo de agitación.