

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| C.N.E.A. Biblioteca   |             |
| ARCHIVO PUBLICACIONES |             |
| Nº<br>1               | AÑO<br>1971 |

03.71.16

CNEA/EN-21/57

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE ENERGIA  
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

DISOLUCION DE ALUMINIO EN MEDIO  
ACIDO DEFICIENTE

por

Q.A.CRISTALLINI, G.A. DUPETIT, J.G. FLEGENHEIMER,  
L.HELZEL GARCIA, F.KAUFMANN y A.J.G.MAROTO

Buenos Aires  
Octubre 1971

CNEA/EN-21/57

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE ENERGIA  
DEPARTAMENTO DE REPROCESAMIENTO

DISOLUCION DE ALUMINIO EN MEDIO  
ACIDO DEFICIENTE

por

Q.A. CRISTALLINI, G.A. DUPETIT, J.G. FLEGENHEIMER,  
L. HELZEL GARCIA, F. KAUFMANN y A.J.G. MAROTO

Buenos Aires  
Octubre 1971

## RESUMEN

En este trabajo se han realizado disoluciones de aluminio empleado en la fabricación del combustible del RA-3 en medio ácido deficiente (-1,1 N). Se ha comprobado que la velocidad de agregado de ácido nítrico como así también del catalizador (nitrato mercuríco) influye notablemente en la naturaleza del compuesto de silicio formado en la solución resultante. Estos resultados fueron analizados en base al comportamiento de la interfase TBP/solución acuosa en forma dinámica utilizando pequeños mezcladores decantadores.

## ABSTRACT

This report describes the acid deficient dissolution of the aluminium used in RA-3 fuel elements. Both the rates of addition of nitric acid as well as that of the catalytic agent (mercuric nitrate) have a marked effect on the nature of the silicium compound in the resulting solutions. The solutions were tested in laboratory mixer settlers observing the behaviour of the TBP/aqueous solution interfaces.

## INTRODUCCION

Debido a que el combustible del RA-3 contiene silicio (es del tipo Al/U), se hace necesario estudiar el efecto de la sílica en el proceso de recuperación de uranio en la planta de reprocesamiento.

Cuando el elemento combustible se disuelve en ácido nítrico, el silicio permanece en la solución, ya sea como residuo insoluble o en forma coloidal. La sílica, siendo un agente tensioactivo, limita el funcionamiento de los mezcladores-decantadores al originar emulsiones estables en la interfase. Otro de los serios problemas que involucra la presencia de la sílica es su facilidad de adsorber los productos de fisión y parcialmente el uranio, aumentando de esta manera la peligrosidad de las operaciones de extracción.

Se ha observado en numerosos trabajos que la sílica en medio ácido es totalmente coloidal, mientras que en soluciones ácido débil es solo parcialmente (1). En este último medio, el estado físico de la sílica no solo es importante para solucionar el problema que acarrea la presencia del agente tensioactivo, sino también por el aumento del factor de decontaminación.

A pesar de que se han realizado numerosos trabajos sobre este proceso se encontró la necesidad de realizar un estudio sistemático de la disolución debido a que en la bibliografía los resultados son muy dispares entre sí (2,3,4 y 5). Esto es debido a que la disolución del aluminio con ácido nítrico es un proceso complejo. La estequiometría de la reacción depende fuertemente de las condiciones en que se realiza la operación y de la historia previa del aluminio.

MATERIAL UTILIZADO

## Composición del aluminio

En la tabla siguiente se indica la composición detallada del aluminio utilizado en la fabricación de las placas del combustible del RA-3:

|         |         |
|---------|---------|
| Cu      | 0,10%   |
| Mg      | 0,05%   |
| Mn      | 0,03%   |
| Si + Fe | 0,5%    |
| Ti      | 0,0015% |
| Zn      | 0,015%  |
| B       | 5 ppm.  |
| Cd      | 0,005%  |

## Análisis del ácido nítrico

|                 |           |
|-----------------|-----------|
| Materia fija    | 0,003%    |
| Cloruros        | 0,004%    |
| Sulfatos        | 0,008%    |
| Metales pesados | 0,006%    |
| Arsénico        | 0,07 ppm. |

## Nitrato mercuríco

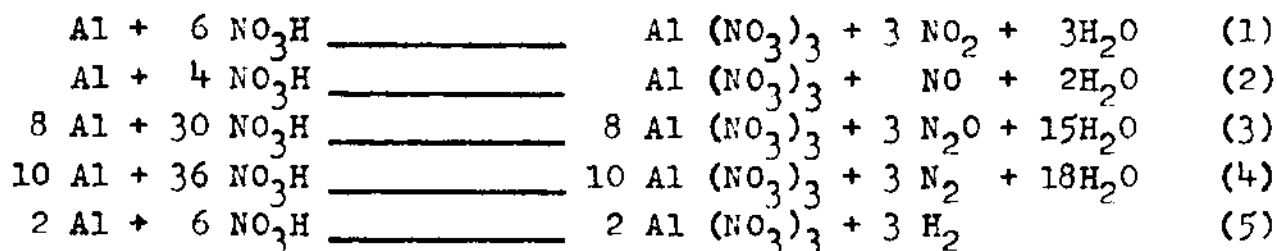
Fue preparado en el laboratorio haciendo reaccionar mercurio metálico muy puro con ácido nítrico.

OBSERVACIONES MACROSCOPICAS DEL ATAQUE DEL ACIDO NITRICO SOBRE EL ALUMINIO

Se han realizado observaciones visuales del proceso de disolución del aluminio. Inicialmente el ataque se realiza sobre determinados sitios preferenciales (probablemente aquellos donde están situados las impurezas de silicio). Pudo comprobarse que la velocidad de ataque disminuye con la pureza del aluminio.

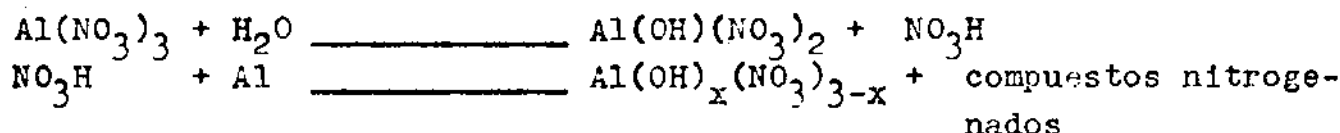
·ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCION

La estequiometría de la reacción entre el aluminio y el ácido nítrico, catalizado con nitrato mercúrico, puede esquematizarse con las siguientes ecuaciones:



Cuando la concentración del ácido disminuye, la reacción que ocurre tiende a la ecuación (5).

Las soluciones ácido deficientes se forman cuando el ácido nítrico formado por hidrólisis del nitrato de aluminio reacciona con el aluminio



La concentración de hidrógeno es del orden de 2-8% a una acidez del orden de 1 a 2 molar e incrementa rápidamente para soluciones ácido deficientes, alcanzando un máximo de 23% en solución 2 molar ácido deficiente (6).

El consumo de ácido decrece a medida que la solución se hace ácido deficiente. El consumo más bajo se verificó en las soluciones 2 molar ácido deficiente, encontrándose 3,8 moles de nítrico por mol de aluminio (7).

A 100°C, el calor de reacción aproximado es de 190Kg/cal por mol de aluminio (7) (se considera que el agua de la reacción se halla en estado gaseoso).

La velocidad de disolución del Al-U depende fuertemente de los métodos metalúrgicos utilizados en su fabricación, como lo certifi-

can la amplia gama de resultados obtenidos por diferentes investigadores (8). Se ha comprobado que la velocidad de disolución por unidad de área del metal se incrementa aumentando la concentración del ión uranilo (6) y que la velocidad de disolución cae rápidamente al disminuir la concentración del nitrato mercúrico (variando como la raíz cúbica de la concentración molar del ión mercúrico). Sin embargo esta no se incrementa más allá de un cierto valor a pesar del mayor incremento del nitrato mercúrico.

#### TRABAJO EXPERIMENTAL

Para la disolución se empleó un balón de dos litros de capacidad con tres bocas a las cuales se les adicionó respectivamente un termómetro, un refrigerante de 1,5 m de altura y una conexión a una bomba pulsante que permitía regular el flujo de ácido nítrico. Durante estas experiencias se determinó la acidez del medio, la concentración de aluminio disuelto y la del catalizador en función del tiempo.

Las concentraciones de las soluciones resultantes, excepto la disolución ácida que se utilizó para realizar comparaciones, fueron:  $2,5 \pm 0,05$  molar en aluminio, -1,1 molar ácida (medio ácido deficiente).

En las figuras siguientes se han graficado distintas experiencias. En estas se han indicado en función del tiempo de disolución, la concentración de aluminio, la acidez del medio, el volumen total de ácido nítrico agregado (14,5 M) y la concentración final del catalizador. Estos gráficos no se hallan normalizados y los resultados representados son los hallados para

preparar un litro de solución 2,5 molar en aluminio y 1,1 molar ácido deficiente. Las pequeñas cruces en las figuras representan el momento donde fueron agregadas alícuotas idénticas de nitrato mercuríco.

### ANALISIS DE LOS RESULTADOS

En las figuras anteriores puede observarse que la velocidad de disolución se ve afectada por la concentración del ión mercuríco, como lo han indicado investigadores anteriores.

La comparación de las velocidades de reacción en todas las experiencias realizadas en este trabajo son realistas, a pesar de que los resultados no se hallan normalizados por el área del metal, pues estas experiencias fueron realizadas con placas de aluminio cortadas en igual forma. El tiempo de disolución en medio ácido es comparativamente mucho menor que el de las disoluciones en medio ácido deficiente.

Se intentó como primer paso, para reducir el tiempo de disolución, realizar la reacción inicialmente en medio ácido y luego llevarla a ácido deficiente a medida que la reacción progresaba regulando el caudal de ácido nítrico. Durante este proceso surgieron numerosos inconvenientes tales como precipitación y gelación de las soluciones que retardaban el proceso de disolución. En la solución resultante se observó una suspensión muy estable y muy difícil de filtrar; su análisis reveló que eran compuestos de silicio. Después de realizar varias experiencias modificando la velocidad de agregado del ácido nítrico y del catalizador se abandonó esta línea de trabajo al obtener resultados similares.

El segundo paso, fue estudiar la disolución manteniéndola en medio ácido deficiente. Este estudio fue realizado variando la concentración final del catalizador y la velocidad de agregado del mismo.

Inicialmente se realizó una serie de experiencias donde el catalizador se agregaba al comienzo de una sola vez. La velocidad de agregado del ácido nítrico es la misma en esta última serie. Puede apreciarse que la velocidad de disolución se incrementa levemente al comienzo de la reacción al aumentar la concentración del catalizador (ésto se refleja en la concentración de iones aluminio en el medio); sin embargo, a lo largo del proceso estas diferencias se hacen menos marcadas. Al ensayar estas soluciones en los mezcladores-decantadores, se observó su inoperancia debido a la acumulación de sólidos en la interfase (partículas de sílica).

Finalmente se realizaron disoluciones de aluminio manteniendo al medio ácido deficiente, pero agregando el catalizador en forma discontinua. En estas experiencias se encontraron los siguientes resultados:

- 1.- El agregado discontinuo del catalizador activa el proceso de disolución en forma relativamente mayor que en los procesos anteriormente descritos.
- 2.- La cantidad de catalizador empleada es menor.
- 3.- Es importante la manera como se agrega el catalizador en la solución; su eficacia aumenta si se lo adiciona sobre el metal.
- 4.- Ausencia de sólidos en la interfase solución acuosa/TBP-kerosene.

Durante estas últimas experiencias se pudo observar, si-

guiendo el incremento del número de moles de aluminio disuelto, que el agregado del catalizador es más efectivo si se lo hace cuando el medio es ácido deficiente que cuando la acidez libre del medio es mayor que  $10^{-2}$  molar.

Se pudo verificar que la velocidad de agregado de ácido nítrico no debe superar la velocidad de disolución en ningún momento del proceso pues de otra manera la solución se pone opalescente. No hay dudas entonces, que estas últimas condiciones favorecen la formación de coloides de sílica relativamente grandes, los cuales perturban los procesos de extracción posterior.

## DISCUSION

Se ha demostrado, mediante técnicas de radiación infrarroja, la existencia de distintos tipos de grupos oxidrúlicos superficiales en la sílica (9, 10, 11). Estos grupos pueden interactuar de diferentes maneras dependiendo del medio que los rodea. Se ha demostrado que muestras de sílica sumergidas y calentadas en agua en presencia de ácido y sales contenían hasta 13,7 grupos OH/100Å<sup>2</sup>. Este incremento del número de grupos OH fue atribuido a las reacciones de condensación y descondensación sobre la superficie de la sílica (12).

Una posible explicación de los complejos fenómenos que ocurren en el transcurso de la disolución estaría dada por la interacción de grupos funcionales OH de distintas partículas, con la subsiguiente formación de puentes Si-O-Si entre ambas. Esta "sinterización" se ve favorecida aparentemente en condiciones ácidas (aparición de la opalescencia en la solución).

Puede preverse sin embargo que en condiciones ácido deficiente el fenómeno anterior no ocurra, más aún, que el ácido silícico no se polimerice y quede en solución.

### CONCLUSIONES

A través del análisis de estas experiencias se puede concluir que la disolución en medio ácido deficiente con agregado discontinuo del catalizador, prohibiendo su adición cuando la solución se halle ácida, no necesita ningún proceso de clarificación posterior.

Debe notarse, sin embargo, que este estudio fue realizado en escala de laboratorio donde las condiciones pueden ser controladas perfectamente. En general los datos extraídos en pequeñas escalas sobre la disolución son frecuentemente engañosas debido a que la geometría física del disolvedor no puede ser siempre realizada en escala. Más aún, este estudio fue realizado en un balón de vidrio, mientras que en la planta de reprocesamiento de combustibles nucleares es de acero inoxidable; en éste último caso, los efectos de corrosión llegan a ser importantes en los resultados finales.

Los resultados hallados son principalmente útiles para poner a punto un determinado proceso y eliminar las condiciones eminentemente no satisfactorias.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Beone, G., Moccia, A. Comitato Nazionale Energia Nucleare RT/CHI (65) 33
- 2.- Newby, B.J., Paige B.E. Report IDO-14468 (1959)
- 3.- Groh, H.J. Report DP-293 (1958)
- 4.- Goumondy, J.P., Michel, P. (C.E.A.) SSCI Report 105 (1968)
- 5.- Parret, D.E., Rohde, K.L. Report IDO-14441 (1958)
- 6.- Blanco, R.E. Dissolution and feed adjustment, Symposium on the reprocessing of irradiated fuels. Brussels, Belgium, May 20-25 (1957) U.S.A.E.C. Report TID-7534 (BK 1)
- 7.- Long, Justin T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. Gordon and Breach Science Publishers Inc. (1967)
- 8.- Wymer, R.G., Blanco, R.E. Ind. Eng. Chem. 49, 59-61, (1957)
- 9.- Kiselev, A.V., Lygin, V.I. Kolloidn. Zh. 23, 57, (1961)
- 10.- Peri, J.B.J. Phys. Chem. 70, 2937, (1966)
- 11.- Maroto, A.J.G., Griot, O. Com. Cientif. 16, 1, (1969)
- 12.- Okkerse, O., Boer, J.H. Silicates Ind. 27, 195 (1962)

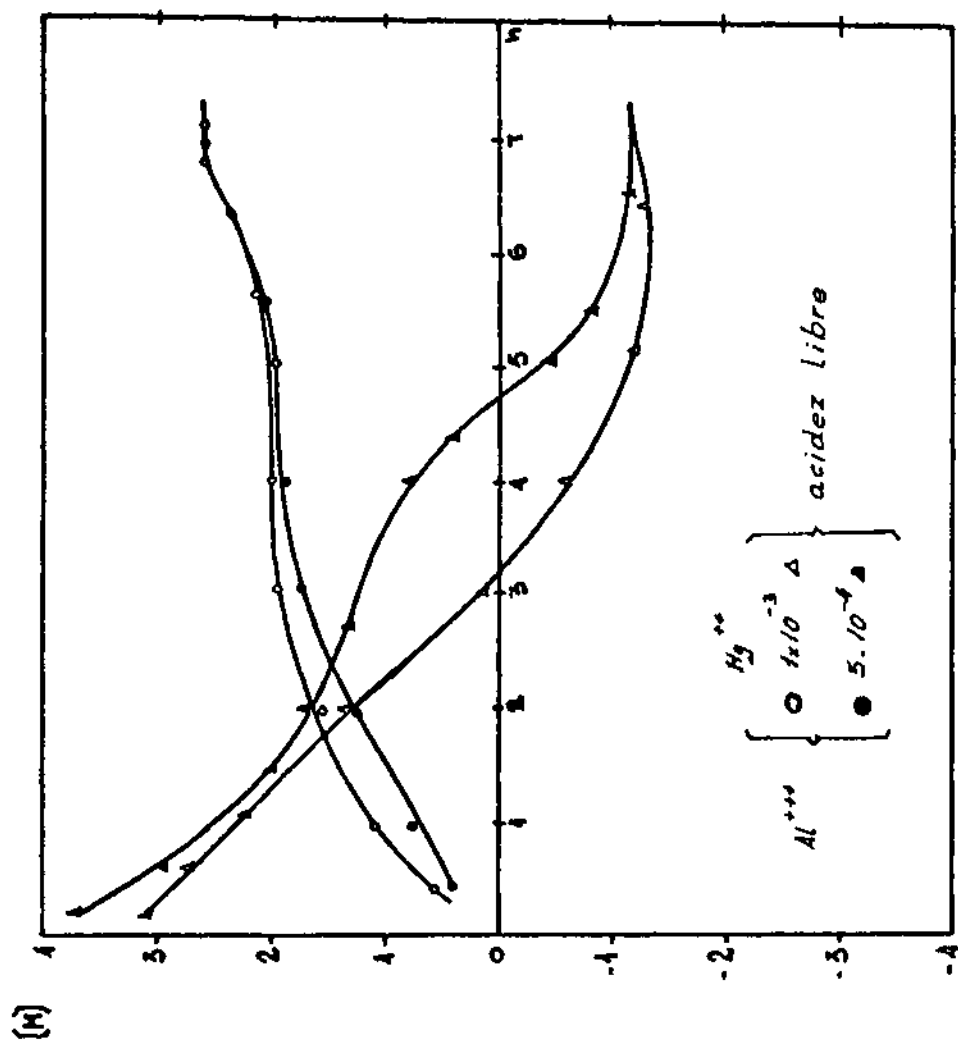


Fig. 1. Concentración de  $Al^{+++}$  y acidez libre en función del tiempo de disolución, con agregado inicial de  $Hg^{++}$

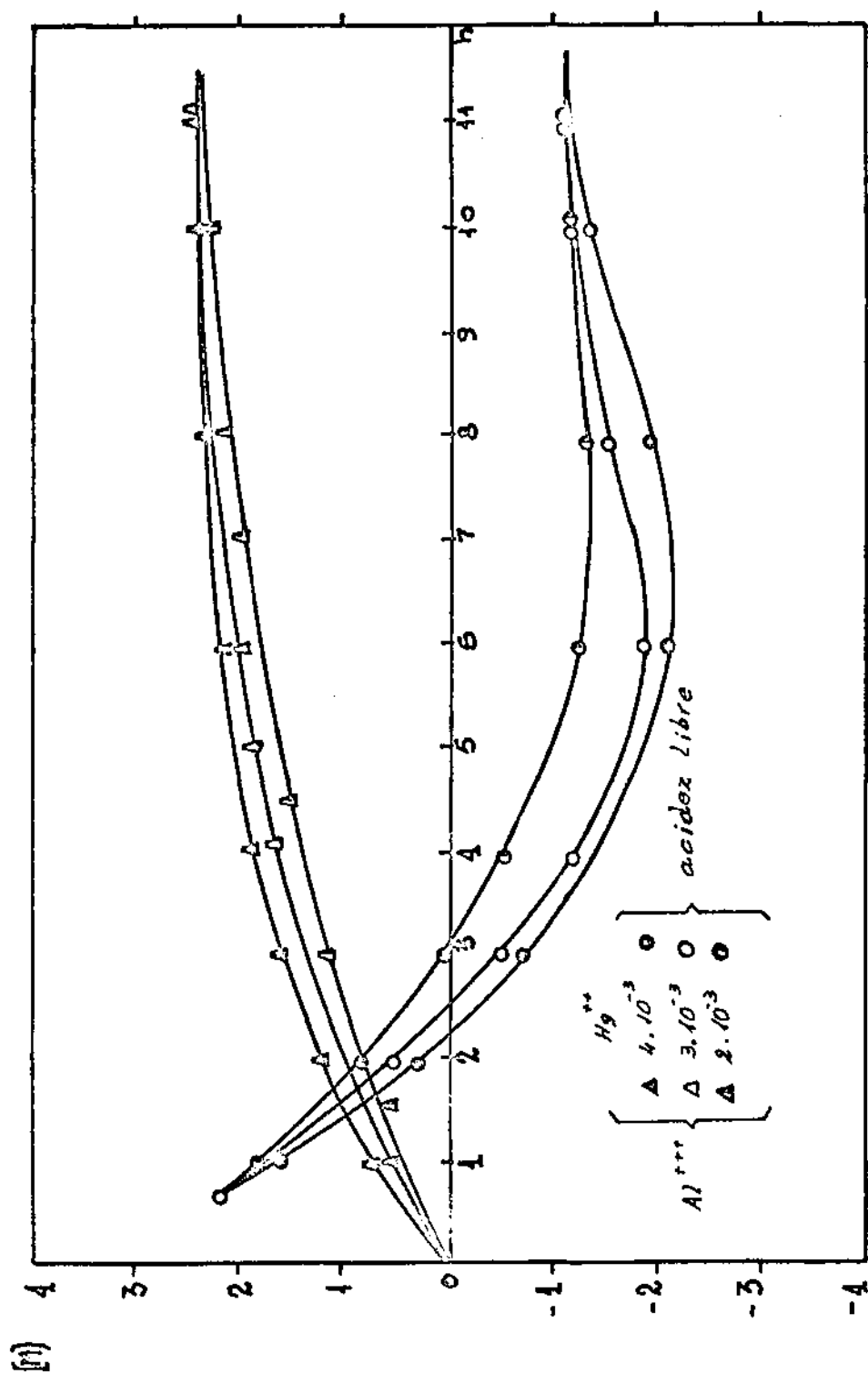


Fig. 2. Concentración de  $Al^{+++}$  y acidez libre en función del tiempo de disolución, con agregado inicial de  $Hg^{++}$ .

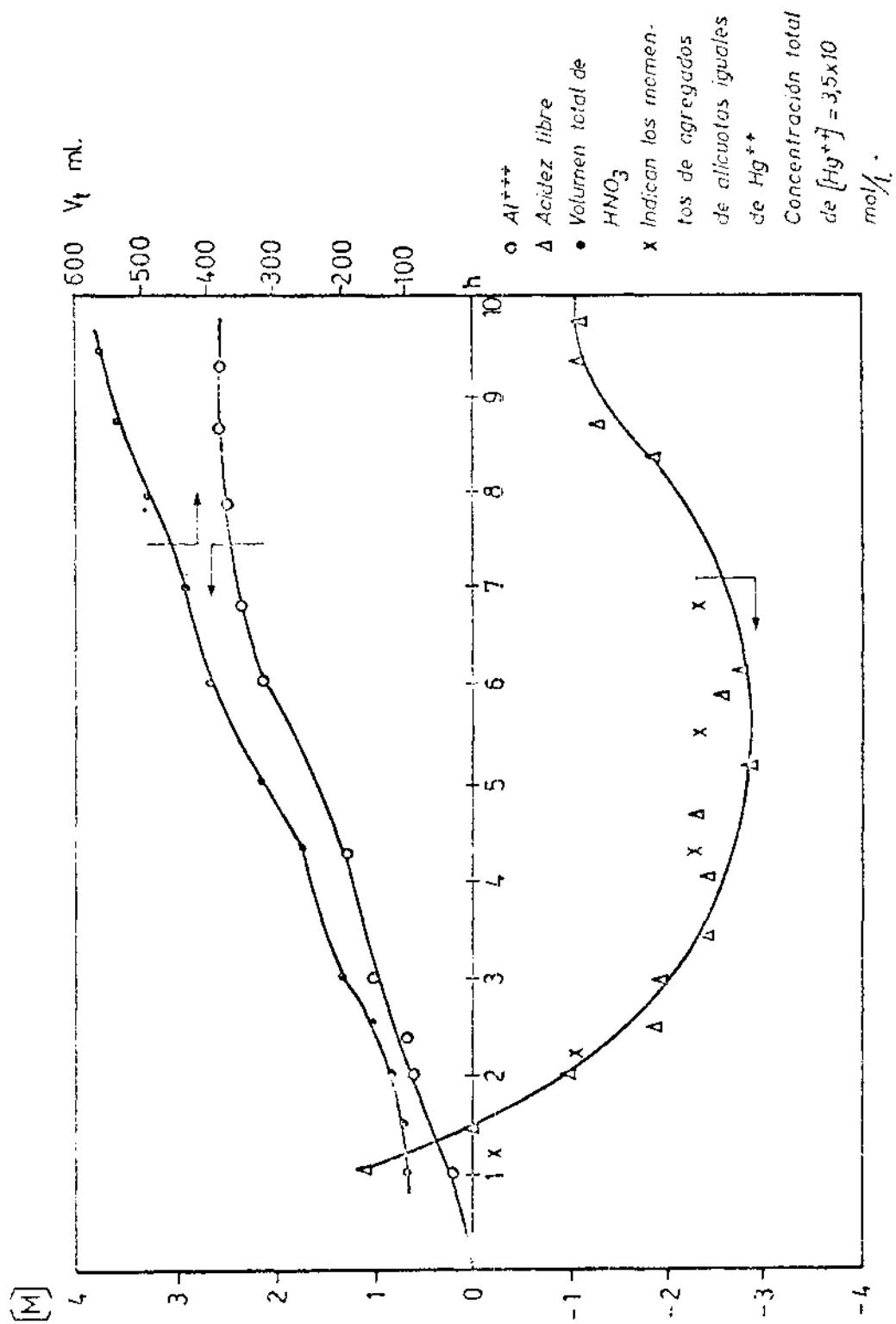


Fig. 3. Concentración de  $Al^{+++}$ , acidez libre y agregado de  $HNO_3$  en función del tiempo de disolución, con agregado discontinuo del catalizador.

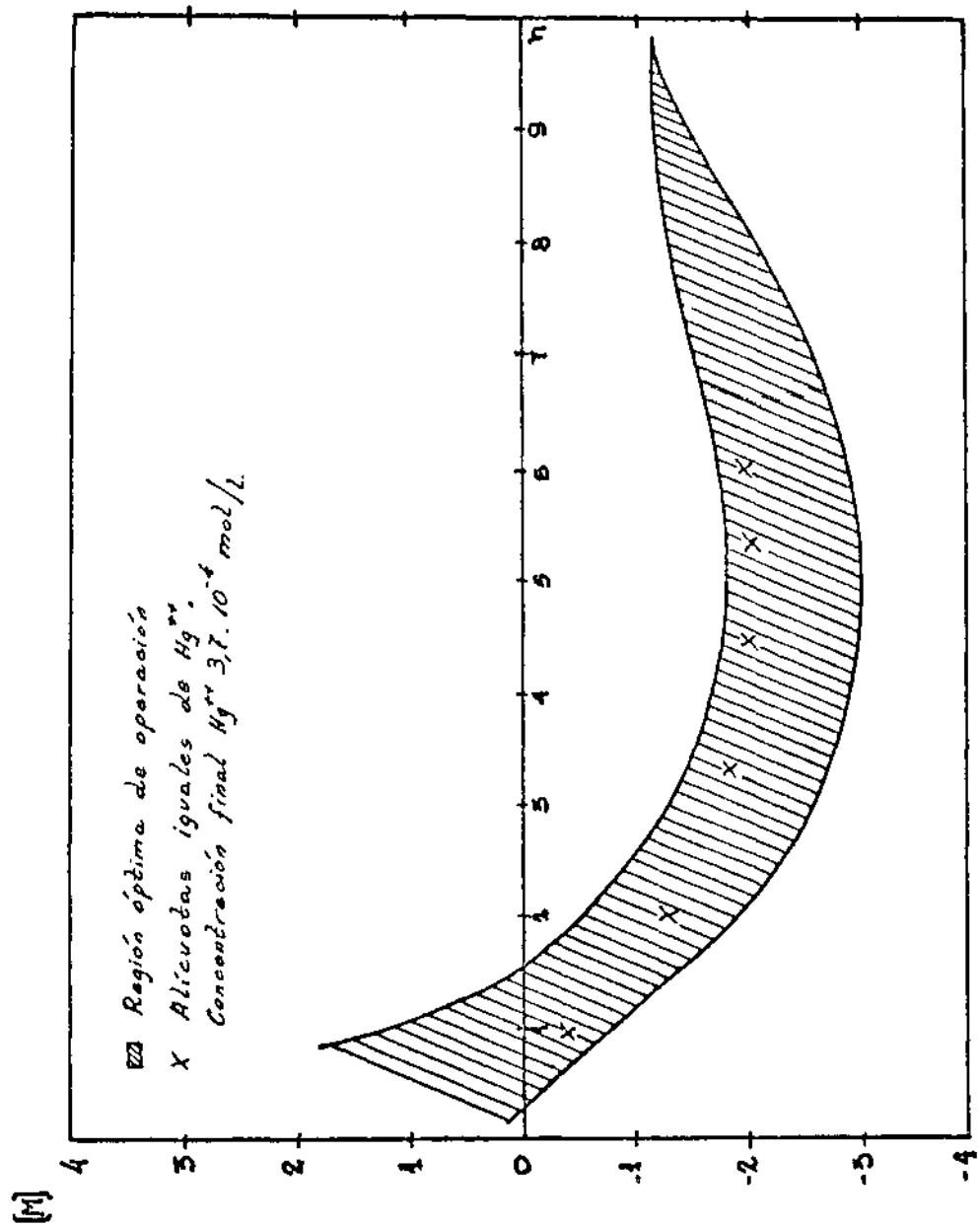


Fig. 5 Acidez libre en función del tiempo de disolución