

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION DE INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DE PROCESOS QUIMICOS

Departamento de Química

EVALUACION DEL EFECTO DE RADIOLISIS SOBRE LA FASE ORGANICA EN EL
PROCESO PUREX.

Por J.G. Tezon, E.A. Rojo y M.A. Molinari.

1979

EVALUACION DEL EFECTO DE RADIOLISIS SOBRE LA FASE
ORGANICA EN EL PROCESO PUREX

- I. Degradación del TBP y del diluyente
- II. Efectos sobre el proceso en experiencia de planta
- III. Conclusiones y recomendaciones

por J.G. Tezon, E.A. Rojo y M.A. Molinari

Div. Fisicoquímica

EVALUACION DEL EFECTO DE RADIOLISIS SOBRE LA FASE
ORGANICA EN EL PROCESO PUREX - PARTE I. DEGRADACION DEL TBP Y DEL DILUYENTE

por J.G. Tezon, E.A. Rojo y M.A. Molinari

Div. Fisicoquímica

INDICE

	página
INTRODUCCION	1
1.- DEGRADACION DEL TBP	2
1.1) Degradación térmica del TBP	2
1.2) Degradación radiolítica del TBP	3
1.2.1) Rendimiento del Dibutil fosfato y Mono butil fosfato	7
1.3) Efecto del Dibutil fosfato y Mono butil fosfato	8
1.3.1) Influencia sobre la extracción de Uranio y Plutonio	8
1.3.2) Influencia sobre la extracción de los productos de fisión	9
1.3.3) Polimerización. Formación de precipitados y emulsiones	11
1.4) Efecto de la presencia de un diluyente	11
1.5) Influencia del ácido nítrico en la radiólisis del TBP	15
1.6) Influencia de distintas fuentes de irradiación sobre la producción de Dibutil fosfato y retención de Pu.	16
2.- DEGRADACION DEL DILUYENTE	17
2.1) Naturaleza de la degradación	18
2.1.1) Acidos hidroxámicos	22
3.- EFECTO SOBRE PARAMETROS DEL PROCESO	25
4.- METODOS ANALITICOS PARA EL ESTUDIO DE LA DEGRADACION EN LA MEZCLA DE EXTRACCION DEL PROCESO PUREX	26

APENDICE: Figuras 10-23

BIBLIOGRAFIA : Ver Parte II.

RESUMEN

La degradación radiolítica del TBP y sus diluyentes durante el re-procesamiento de combustible nuclear puede agregar un factor importante a la hidrólisis térmica de los mismos.

En este Informe se resume la información bibliográfica obtenida sobre estudios de este fenómeno a nivel de laboratorio e industrial.

Los efectos de la degradación del TBP son temporarios, dado que los productos de descomposición pueden eliminarse en el ciclo de recuperación del solvente, pero los correspondientes al diluyente, aunque se producen en menor cantidad, no pueden ser removidos fácilmente por lavado del solvente.

Se trata la descomposición del TBP y sus efectos sobre el proceso, la degradación del diluyente, y por último tratamientos previos y posteriores al uso de ambos.

INTRODUCCION

El proceso de extracción por solvente usando Fosfato de tributilo en un diluyente - PROCESO PUREX - ha sido extensivamente empleado en el reprocesamiento del combustible nuclear irradiado. Este difiere de los métodos ortodoxos de extracción, dado que se opera bajo fuerte irradiación.

A la hidrólisis térmica del sistema extractante, debido a la acidez de la fase acuosa, se suma entonces la degradación radiolítica producida por emisión del material a tratar.

A la salida del reactor, el Plutonio (Pu) se encuentra en una concentración apreciable en el Uranio (U) irradiado acompañado de los nucleídos formados por la fisión del ^{235}U . Estos Productos de Fisión (PF) entre los que se destacan el ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{103}Rh , ^{106}Ru , ^{106}Rh , ^{99}Mo , ^{131}I , ^{133}Xe , decaen por emisión β hasta un isótopo más estable durante lo que se denomina período de "ENFRIAMIENTO" del elemento combustible. La desexcitación de los núcleos formados se produce por emisión γ .

Luego del período de inactivación (150 d) por desintegración de los principales productos de Fisión el elemento combustible está listo para su reprocesamiento. La disolución ácida (HNO_3 3M) de los componentes del combustible (SOLUCION DE ALIMENTACION) es extraída por una solución de TBP 30% en un diluyente orgánico, así el U y el Pu pasan a la fase orgánica, mientras que los productos de Fisión son retenidos en la acuosa. En la etapa siguiente la fase orgánica es sometida a condiciones de reextracción por una solución ácida diluida (HNO_3 0.5M) en la cual se extrae el U y el Pu.

Es justamente en este "1er CICLO DE EXTRACCION" y especialmente para elementos combustibles con tiempos de enfriamiento cortos donde se produce en mayor grado la degradación radiolítica de la mezcla extractante producida por los productos de Fisión aún presentes.

Los productos de degradación de tanto el solvente como el diluyente producen variaciones en la extracción selectiva del, U, Pu, y de los productos de Fisión alterándose los denominados Factores de Descontaminación (FD) de estos últimos.

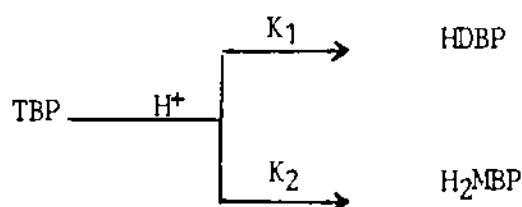
El objeto de este informe es presentar el estado de las investigaciones sobre degradación de sistema TBP - diluyentes y su influencia en los distintos parámetros del proceso de recuperación del U y Pu, basado en la bibliografía publicada hasta la fecha.

1) DEGRADACION DEL TBP

1.1 DEGRADACION TERMICA DEL TBP

Las reacciones de degradación térmica (hidrólisis ácida) del TBP lleva principalmente a la formación de fosfatos ácidos como el de di-n-butilo (o Dibutil fosfato HDBP), de -n-butilo (o mono butil fosfato H_2MBP), ácido fosfórico, ácidos carboxílicos, olefinas, hidrocarburos saturados livianos y otros productos gaseosos, como así también compuestos aún en etapa de identificación.

L.L. BURGER (1) describe los parámetros cinéticos de la hidrólisis y llega a las siguientes conclusiones para el esquema de la reacción:



- La reacción es de primer orden con respecto a la concentración de TBP y aproximadamente primer orden para la concentración del ácido.
- La presencia de Nitrato de Uranilo, en ausencia de luz, no aumenta considerablemente la velocidad de descomposición.
- Se encontró una energía de activación de aproximadamente 15-20 Kcal/mol para el TBP en diluyente orgánico.
- La constante de velocidad para la hidrólisis en fase acuosa es considerablemente mayor que lo que ocurre en fase orgánica pero la baja solubilidad del TBP en la primera, sumado a la relativamente alta solubilidad del HNO_3 en la fase orgánica hace que solo en esta última se lleven a cabo los principales procesos degradativos.

Sin embargo es necesario destacar que estudios posteriores (2) adjudican a la presencia de la fase acuosa suma importancia y se asume que gran porcentaje de la hidrólisis se produce en la misma compensándose, con la alta velocidad, la baja solubilidad de reactivos y productos, siendo estos últimos reextraídos por la fase orgánica.- (ver tabla 1)

En la tabla 1 se observa la variación de las constantes de velocidad para determinadas mezclas a una dada temperatura.

TABLA 1 - HIDROLISIS DEL TBP EN FASE ORGANICA - cita (2) (pág. 312)

Composición fase acuosa	Composición fase orgánica	Temperatura	Constante de velocidad $K_1 \text{ hr}^{-1} \times 10^5$
H_2O	100 % TBP	100	2,2
		25	0,02
1M HNO_3	100 % TBP	70	10
	0,86M HNO_3	50	1,2
		30	0,14
5M HNO_3	100 % TBP	70	42
	2,5M HNO_3	50	5,5
		30	0,71
		21	0,25
1M HNO_3	20 % TBP en Kerosene	70	2,3
	0,14M HNO_3	50	0,48
		30	0,11
		21	0,058
5M HNO_3	20 % TBP en Kerosene	60	3,2
	0,67M HNO_3	50	0,84
		30	0,17
		21	0,10
8M HNO_3	100 % TBP	25	0,40
	3M HNO_3		
5,2M HNO_3 0,092M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	30 % TBP en Kerosene 0,75M HNO_3 0,08M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	50	2,7
3,5M HNO_3 0,57M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	30 % TBP en Kerosene 0,23M HNO_3 0,4M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	50	0,9

1.2 DEGRADACION RADIOLITICA DEL TBP

Los mismos productos resultantes de la hidrólisis ácida del TBP aumentan considerablemente su rendimiento por irradiación de las muestras con electrones rápidos o por irradiación γ .

Los rendimientos de los diversos productos de degradación gaseosos varían según las condiciones de trabajo ((3) pág. 321, 322; (4) Tabla 2.1; (5) pág. 45, (29)) como se puede observar en la Tabla 2.

TABLA 2 VALORES DE G^* PARA PRODUCTOS GASEOSOS EN SOLVENTES
EN CONTACTO CON FASES ACUOSAS
cita (3) pg. 322

Fases orgánicas	Gas desprendido	H ₂	CH ₄	CO	N ₂	CO ₂	N ₂ O	NO	hidrocarburos
TBP-H ₂ O-HNO ₃ (2M)	0.85	0.5	0.016	0.074	0.155	0.059	0.113	0.118	0.13
20.8% TBP/KD** seco	1.97	1.81	0.10	-	-	-	-	-	0.15
19.5%TBP/KD-H ₂ O -HNO ₃ (0.6M)	1.36	1.18	0.094	0.031	0.267	0.073	0.39	0.58	0.33
20.7%TBP/KD-H ₂ O -HNO ₃ (0.15M)- -UO ₂ (NO ₃) ₂ (0.3M)	1.16	1.03	0.036	-	0.145	0.012	0.028	-	0.16

* G = N°de moléculas producidas por cada 100 ev absorbidas por el sistema

** KD= Kerosen decolorado o desodorizado

Del mismo modo para productos no gaseosos y que permanecen en el sistema se encuentran datos de rendimientos diversos, con valores de G para el HDBP desde 0,2 a 2,5 y para el H₂MBP desde 0.1 a 0.5 ((6) pg 317, 324, 325, 326; (7) pg 103; (4) pg 2; (5) pg 45. Algunos de estos datos se reproducen en la Tabla 3.

TABLA 3 - DEGRADACION RADIOLITICA DEL TBP
RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS FORMADOS
(cita (4) tabla 2/1)

Autores	G HDBP	GH ₂ MBP	G gases orgánicos	G Polímero	Condiciones
					Fuente de irradiación
Wagner (5) Kinderman Towle	2.25	0.39	0.95	0.91	TBP puro electrones 1.0Mev
J.G.BURR (35) Wilkinson	2.44	0.14	0.90	2.0	" " 1.66Mev
Williams (8)	1.52	0.12	0.76	-	" " 1.25Mev
Burger LL(2) Mc Clanahan	1.8	-	0.20	-	" ⁶⁰ Co 250Wh/1≈1.25 Mev γ

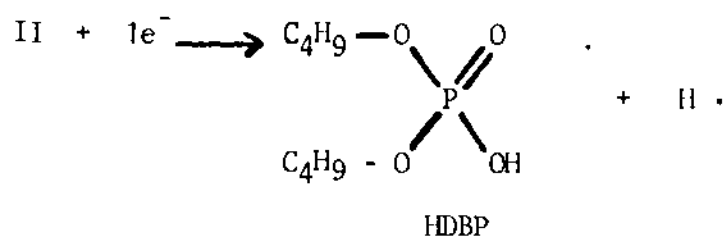
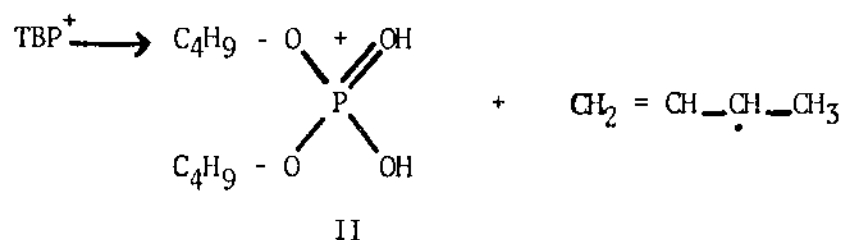
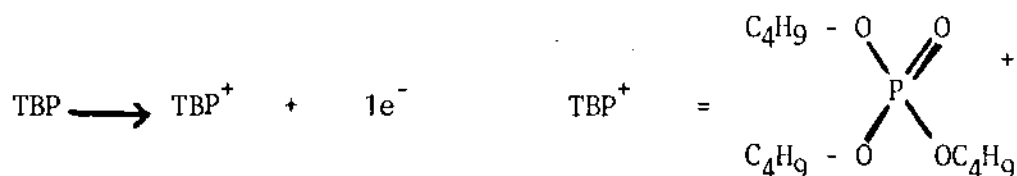
Los datos más útiles son aquellos extraídos en condiciones similares a las del proceso en estudio. Para lograr en la simulación experimental, una estimación real del problema, se debe poner énfasis en reproducir las condiciones del sistema usado en planta, por ejemplo, irradiación de sistemas completos (ver Tabla 4), tipo, intensidad y duración de la irradiación (ver Tabla 7).

TABLA 4 - RENDIMIENTOS BASADOS EN LA ENERGIA TOTAL ABSORBIDA
cita (3) pg.326. POR EL SISTEMA

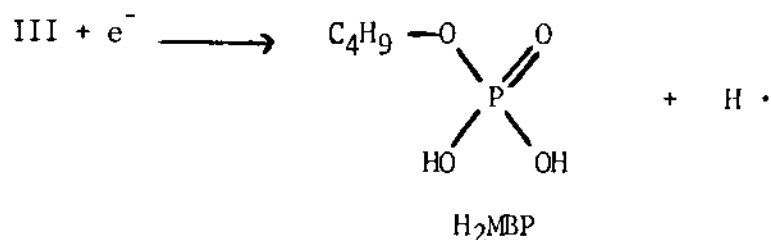
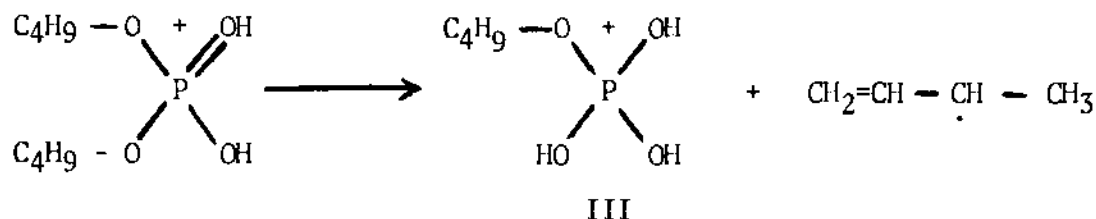
Sistema	G(HDBP + H ₂ MBP)
TBP (seco)	1.8
TBP - H ₂ O	0.9
TBP - H ₂ O - HNO ₃ (1,5-2.3M)	2.2
TBP - H ₂ O - HNO ₃ - Uranio	1.6 - 1.7
20 % TBP/KD (seco)	0.55
20 % TBP/KD - H ₂ O - HNO ₃ (0.5-0.6M)	0.43
20 % TBP/KD - H ₂ O - HNO ₃ - Uranio	0.2

La relación final HDBP/H₂MBP es del orden de 9 : 1 según Rigg y Wild (3) pg. 323, de 7 : 1 según Isaac (6) pg. 9 y según Burger (1) pg. 317 (ver Tabla 3) entre 6-7 : 1.

De todos estos resultados y posteriores investigaciones, Wilkinson y Williams (ver (4) pg. 4) (8) proponen el siguiente mecanismo para la radiólisis del TBP en medio ácido.

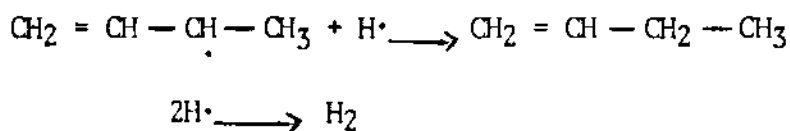


Según estos autores el H₂MBP no se forma a partir del HDBP sino a partir del reordenamiento de precursores como el ión II



Los distintos productos gaseosos se originan en reacciones colaterales.

Por ejemplo:



trabajos recientes de T.V. Healy (20) demuestran que compuestos distintos del HDBP y H₂MBP serían responsables de una importante retención de Zr. Estos compuestos producidos a altas dosis de irradiación y no eliminables por lavados alcalinos serían fosfatos de dialquilo del tipo Laurilo.

Becker y Stieglitz (25) mediante análisis por cromatografía gaseosa y espectrometría de masa, de solventes reciclados, establecieron la presencia de esteres fosfóricos de ácidos de cadena larga.

De todos modos en medio de la diversidad de productos de degradación, del TBP, aún en estudio, son el HDBP y el H₂MBP los más importantes y sobre los que se centran la mayor parte de estudios.

1.2.1 Rendimiento de Dibutil fosfato HDBP y mono butil fosfato H₂MBP

El HDBP producido por irradiación de la mezcla con emisores α como el Pu, es del orden de 33 mg/Wh l mientras que la irradiación con fuentes γ como ⁶⁰Co aumenta su producción a un rango entre 100 a 200 mg/Wh l, según un trabajo (9) o bien 40-140 mg/Wh l de acuerdo a otros autores (1) pag.317 y (6) pag. 7. Cuando la fuente de radiación, proviene de PF disueltos en el medio el rendimiento es de 36 mg/Wh l (10) (4) pag. 11.

En las condiciones más favorables se alcanza una concentración de 10⁻⁴M en HDBP y en condiciones de irradiación intensa y alta hidrólisis hasta 6.10⁻⁴ M, según las predicciones cinéticas de BURGER (28 pg. 315) es necesaria una concentración de 0.01 % de HDBP (5.10⁻⁴ M) para alterar el coeficiente de distribución de los PF.

El H₂MBP, formado en menor proporción respecto al HDBP, aumenta también con la actividad de la mezcla a extraer.

En la fig. 1 se puede observar el aumento en la concentración de ambos productos de degradación (medidos por potenciometría) en función de la dosis de irradiación γ.(6)

Por encima de ciertas dosis, la cromatografía gaseosa' (31), revela que la formación de HDBP crecería en forma exponencial, como se ve en la Fig.2.

1.3 Efecto del HDBP y H₂MBP

El complejamiento del HDBP con el U, Pu y con ciertos PF (con Zr y Nb desde concentraciones bajas y con Ru a altas) y la solubilidad de tanto el HDBP como sus complejos en ambas fases conduce a:

- + Pérdida de U y Pu en los fluídos de descarte
- + Disminución de los factores de descontaminación de los PF
- + Formación de emulsiones y precipitados dentro de los mezcladores ocasionando acumulación de Pu y altos niveles de radioactividad remanente.

1.3.1 Influencia sobre la extracción de U y Pu

En las figuras 3 y 4 se observa que el agregado de HDBP, en la reextracción de U en fase acuosa de baja acidez, afecta al coeficiente de partición del mismo, aumentando su retención en fase orgánica.

El efecto más importante, a una concentración de HDBP entre 10^{-5} y 10^{-4} M, es la retención de U y Pu además de PF como Zr, Nb y Ru, dando como resultado una baja eficiencia en la reextracción de los dos primeros y retención no deseada para los segundos. Este efecto puede ser observado en la fig.5 donde se grafica la retención de Pu en la fase orgánica durante el proceso de reextracción de HNO₃ 0.4M en el primer contacto; y luego de varios lavados con HNO₃ 0,01 M en la fig. 6.

El mínimo de la curva de Pu, será explicado más adelante (1.3.3).

Aunque la producción de HDBP depende linealmente de la dosis, según Rigg y Wild (3) pg. 328, la magnitud de la retención a baja dosis no es proporcional a la misma, en esos experimentos. UNA CANTIDAD DEFINIDA DE HDBP o H₂MBP DEBE SER PRODUCIDA ANTES QUE LA RETENCION SE TORNE APRECIABLE. Este efecto es particularmente importante en el caso del U donde debe sobrepasarse una concentración mínima de 0.3 g/l de fosfato ácido (7,7 Wh/l). Para el Pu el límite es alrededor de 10 veces menor, pero es bastante definido.

Simulando solventes irradiados mediante el agregado de HDBP y/o H₂MBP, se puede estudiar el papel que toca a cada uno de estos compuestos en la retención de U y Pu.

En la fig. 7 se observa que el HDBP es el principal responsable de la retención de U en la fase orgánica y que el H₂MBP a CONCENTRACIONES MAYORES que 0,5 g/l puede precipitarlo.

El agregado simultáneo de los dos productos de degradación, en proporciones H₂DBP/H MBP 1/12 (similar a la encontrada en las mezclas irradiadas) produce la suma de los efectos individuales señalados (Fig.7).

En la extracción de soluciones con un gran exceso de U (U : Pu = 200 : 1), la retención del Pu es debida al H₂MBP (Fig.8) el efecto resultante es como si el U bloqueara al HDBP dejando al H₂MBP para complejar al Pu - (3) pg. 328. Estos autores destacan también la importancia de la relación entre las concentraciones iniciales del catión metálico a complejar y los aniones DBP⁻. La formación del complejo neutro: (ver (4) pg. 10).

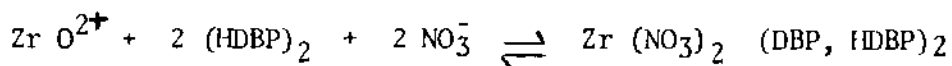


extraíble en fase orgánica, solo sería factible cuando se hubiera alcanzado la relación estequiométrica o una concentración mínima de HDBP. De otro modo la formación de iones cargados solubles en fase acuosa no causarían retención en el solvente.

1.3.2 Influencia sobre la extracción de productos de fisión

Cuando se pasa a analizar el complejamiento de los PF por el HDBP y H₂MBP la situación es aún más grave.

El Zr forma un complejo muy estable con el HDBP (10).

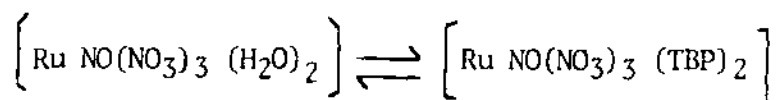


Este complejo es fuertemente extraído en fase orgánica con un coeficiente de distribución que aumenta con la acidez. La dependencia de este parámetro con la acidez es la misma que para el complejo de U y Pu con el TBP, acompañando a los mismos a lo largo del proceso de extracción. El agregado de una gran masa de U (como en las condiciones habituales de proceso), aumenta en gran medida el coeficiente de partición para el complejo de los PF y compite con los mismos por los ligandos. Este efecto si bien favorece la separación de los PF del U y del Pu, agrava los efectos de la radiólisis del solvente por retención en éste de dichos ligandos (12) pg. 120.

Debido a la gran concentración de U en relación al Pu y Zr (U : Pu : Zr = 10³ : 1 : 1) el complejo (Uranio-HDBP) parece predominar en las etapas principales del proceso. De todas maneras en trabajos de planta y laboratorio (12) se observó que aún a concentraciones de Zr 1000 veces menor que la de U, la constante de formación del complejo (Zr-HDBP) es mucho mayor que la del complejo U-HDBP

llegando a afectar el coeficiente de extracción del primero.

Otro de los PF que interesan es el Rutenio (Ru), presente en fase acuosa formando complejos, que dependen de la concentración del ión nitrato. Uno de ellos sigue una reacción de solvatación con un tiempo de reacción "media" de 5 minutos.

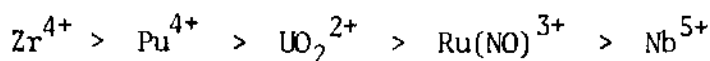


Se han investigado (13) (4) pg. 12) una serie de estos compuestos que se dio en llamar genéricamente "COMPUESTOS NITROSIL-NITRATOS de Ru" de fórmula genérica $\text{Ru NO}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{OH})_z$, pero según Wallace (14) sería el trinitrato neutro el extraíble en fase orgánica.

Estos compuestos son capaces de formar fuertes complejos con el HDBP, que son extraídos en fase orgánica. Si bien se han publicado algunos estudios donde la irradiación del solvente afecta el FD del Ru, éste parece independizarse de la dosis recibida cuando se lo estudia en presencia de U (12).

Estos complejos solo podían encontrarse cuando las fases orgánicas recibían dosis muy altas (200 Wh/l) o con concentraciones altas de HDBP (0.1M). La competencia del U e incluso del Pu y el Zr por el HDBP casi anula el complejamiento del Ru y no se observan cambios apreciables en su factor de descontaminación (ver Fig.9).

A. NAYLOR (12) informa una capacidad relativa del HDBP para formar complejos con estos iones, siguiendo el siguiente orden de importancia:



Para seguir el efecto de distintas variables sobre la extracción de P.F. se suele usar como parámetro demostrativo la retención de uno de ellos, definiéndose:

Número Z = N°de moles de Zr retenidos por
10⁹ litros de solvente.

Ejemplos de su aplicación se verán en los puntos siguientes.

1.3.3. Polimerización. Formación de precipitados y emulsiones

Estudiando la retención de U y Pu en fase orgánica en función de la dosis de irradiación (ver Fig.6) se observa una caída en la curva de Pu por encima de 18 Wh/1. Esto no se debe a una mejor reextracción del mismo, sino a su precipitación en la interfase.

Del análisis de las Figs.7 y 8 se extrae la responsabilidad del H_2MBP en la precipitación del Pu por encima de ciertas concentraciones (15).

Los fosfatos de Zr muy insolubles suman su efecto al del H_2MBP .

A esto debemos agregar la formación de especies poliméricas (ver Tabla 3) formadas, según Ishihara (16), por un trímero del TBP y productos de degradación (15). Otros trabajos (5) le asignan al HDBP un rol principal como productor de especies poliméricas (con un G de formación de 1,42 cuando se irradia HDBP, frente a 0,91 que se obtiene al irradiar TBP). Este polímero, cuando es aislado y agregado a mezclas no degradadas, causa una seria retención de U.

Con respecto al Ru, según la hipótesis de Wallace (17) se forman ciertos compuestos entre los nitrato-nitrosilos de Ru, el HDBP y el H_2MBP , que luego polimerizan. La precipitación tiene lugar sobre el fosfato de Zr insoluble, que actúa como soporte. Las especies polimerizadas pasan a la fase orgánica, para permanecer incluso luego de varios lavados con diversas soluciones acuosas (18).

Mientras el HDBP produce emulsificación transitoria en muestras de TBP no irradiadas, como se observa en la Figura 10, con el agregado de polímero extraído de soluciones de TBP irradiado, se obtienen tiempos de coalescencia considerablemente altos (19).

Otros autores (20) pg.204, encuentran que con ácidos carboxílicos como el láurico, el tiempo de coalescencia aumenta hasta producir emulsiones perdurables, a una concentración de 10^{-2} M. Con estos datos es difícil asignar a un solo tipo de compuesto la responsabilidad sobre este efecto de la degradación.

1.4. Efecto de la presencia de un diluyente

Los diluyentes del TBP en una mezcla de extracción influyen en la degradación radiolítica del mismo.

El agregado de agua o la dilución del TBP a 50% en butanol disminuye el G_{HDBP} de 1,8 a 1,2 (2). Se plantea la hipótesis de una protección por "puente de hidrógeno", a pesar de la muy baja energía involucrada en dicha unión.

Los diluyentes aromáticos aumentan la estabilidad radiolítica del TBP (2) (4) pg.317) (21). Para Wayner y colaboradores (2), por ejemplo el G_{HDBP} en ben

ceno es 1,54 y 1,97 en tolueno contra 2,25 del TBP puro. Esta estabilización se atribuye a la presencia de la nube de electrones π del anillo bencénico (ver Tabla 5 y Fig.11).

Para los diluyentes alifáticos los efectos son variados. Los de tipo parafínicos no afectan al proceso (3) pg.317 y en algunos casos como el del AMSCO 125-82 (5) pueden disminuir los daños con respecto al TBP puro, (ver Tabla 5); por otro lado algunos alcanos como el n-hexano o ciclohexano aumentan la degradación del solvente, (Fig.12 - (22)).

El caso de tetracloruro merece una mención aparte. Su capacidad de aumentar la degradación radiolítica del TBP (3) pg.317) pg. 6) (2) es considerablemente mayor que la de los demás diluyentes.

TABLA 5 - EFECTO DEL DILUYENTE EN LA FORMACION DE DIBUTIL FOSFATO POR IRRADIACION DEL TBP

Diluyentes	Variación G HDBP	G HDBP (TBP puro)
Tetracloruro de Carbono	+ 28.2	1.8
Acido Nítrico	+ 2.3	2.25
Iso-octano	0	1.8
Soltrol-170*	0	1.8
Tolueno	- 0.28	2.25
Benceno	- 0.71	2.25
Agua	- 0.6	1.8
Butanol	- 0.6	1.8
AMSCO 125-82*	- 1.54	2.25
Solvesso 100*	- 2.0	2.25
10 % INDENE - 90% AMSCO	- 1.95	2.52
20 % INDENE - 80% AMSCO	- 2.23	2.52

* Soltrol 170 = 150 parafinas en $C_{12} - C_{14}$; AMSCO 125-82 = parafinas
Solvesso 100 = aromáticos

Los autores explican estos resultados comparando los rendimientos radicales libres (Grad) por radiólisis, de diversos diluyentes.

Burgher y Mc Clanahan (2) concluyen que el Grad para el TBP sería parecido al del iso-octano (aproximadamente 10), superior al del agua, butanol, benceno, los que estabilizan al TBP, e inferior al de los Cloro bencenos, Cloroformo

y tetracloruro de Carbono que lo sensibilizan. De acuerdo a esta hipótesis el AMSCO 125-82 poseerá un rendimiento de radicales libres bastante menor que el del TBP.

Canva y Pages (22) establecen para el efecto protector de los diluyentes el siguiente orden:

ciclohexano < tolueno < di-fenilmetano < benceno < difenil eter
metil naftaleno < difenilo < naftaleno
y difenilo < fenantreno < ciclo octatetraeno (ver Fig.11).

La formulación de la hipótesis de que la ionización se transfiere de una molécula de TBP a una molécula aromática e inversamente de un compuesto saturado al TBP, se apoya en que estos fenómenos de protección y sensibilización desaparecen al irradiar con fotones de energía menor a 6.7 eV, que no pueden producir moléculas suficientemente excitadas (4).

La condición necesaria para que una sustancia sea protectora o sensibilizadora es que el potencial de ionización del TBP se sitúe por encima del de las sustancias inhibidoras y por debajo de las que sensibilizan. En el caso del TBP, el potencial de ionización está entre 9.2 y 10 eV. (Ver Tabla (6)).

TABLA 6

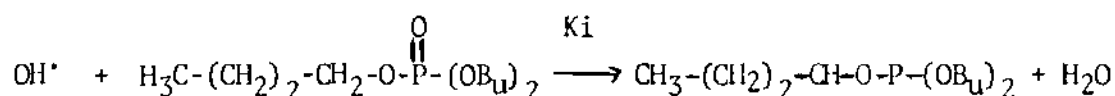
G DE RADICALES LIBRES Y POTENCIALES DE IONIZACION DE DIFERENTES COMPUESTOS ORGANICOS

COMPUESTOS	RENDIMIENTO DE RADICALES LIBRES G	POTENCIALES DE IONIZACION eV	CONSTANTES DIELECTRICAS
Sulfuro de carbono	0.85	-	2.6
Metilnaftaleno	-	7.96	-
Fenantreno	-	8.1	-
Naftaleno	-	8.26	-
Di-fenilo	-	8.4	-
Ciclo-octatetraeno	-	8.63	-
Tolueno	3.1	8.82	2.4
Benceno	1.8	9.24	2.3
Nitro-benceno	4.5	-	34.8
Etil-benceno	9.0	-	-
Ciclo-hexeno	-	9.24	-
TBP	10	9.24-10	-
Ciclo-hexano	14.3	10.3	2.0
n-heptano	9.9	-	1.97
n-octano	11.4	-	1.96
n-hexano	-	10.43	1.90
n-dodecano	-	10	2.0
Cloro-benceno	17.5	-	5.6
Metanol	24.0	-	32.6
Eter	24.5	-	4.3
Bromuro de etilo	28.0	-	9.0
0-dicloro-benceno	30.0	-	-
Acetato de etilo	32.0	-	6.0
Cloroformo	57.5	-	4.8
Tetracloruro de carbono	70.0	-	2.2
Agua	6.4	13.8	80.0

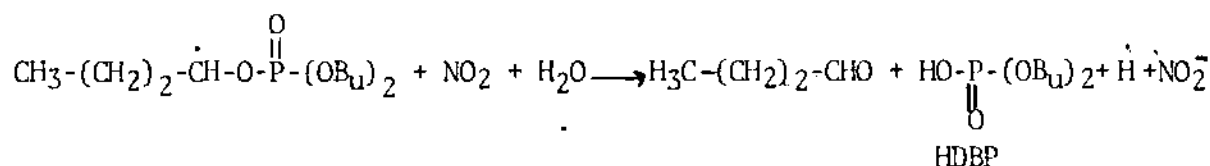
1.5 Influencia del ácido nítrico en la radiólisis del TBP

Cada una de las variables ya consideradas es además influenciada por la concentración de ácido nítrico. Al aumentar la concentración de HNO_3 en TBP previamente irradiado (21) el G_{HDBP} aumenta de 2 a 5 veces, lo que señalaría la posterior reacción de intermediarios de la degradación radiolítica del solvente (19).

Según Clay y Witorl (7) el ataque químico primario sobre el TBP bajo irradiación es debido a los radicales provenientes del agua.



La presencia de O_2 aumenta el rendimiento de HDBP a partir de este radical. En medio nítrico no se observa este efecto del O_2 y los rendimientos son aproximadamente los mismos con o sin su presencia en el medio. Los autores postulan que el HNO_3 de por si estabilizaría la producción de HDBP probablemente debido a la acción del NO_2 producto de degradación del ácido.



La concentración de compuestos carbonílicos y nitro compuestos se estudia como un índice de la degradación de la mezcla de extracción (Fig. 13). Se observa que mientras la nitración aumenta constantemente con la concentración de ácido, la oxidación presenta una curva bifásica (24) (Fig. 14). Nowak y Colaboradores (24) (25) postulan que el contenido de agua en el solvente irradiado juega un papel importante en la degradación. A una determinada concentración de HNO_3 , 0.16 M en fase orgánica, se obtiene una dada relación $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3$ que hace máxima la degradación, para luego disminuir a mayores concentraciones de ácido.

Las especies complejantes de Zr (N°Z) formadas a bajas concentraciones de HNO_3 son parcialmente removidas por lavado alcalino (Fig. 15 y 16). Así el HDBP aunque presente no sería el principal producto formado a baja acidez.

Los compuestos carbonílicos en condiciones de baja acidez no parecen jugar un rol importante en la retención de Zr; dado que, una vez eliminados por lavado alcalino las muestras investigadas siguen mostrando un alto valor de N°Z .

Para examinar la responsabilidad del TBP o del diluyente se irradiaron separadamente TBP y dodecano para luego equilibrados con distintas concentraciones de HNO_3 . Agregando a ambas muestras un volumen adecuado de TBP puro se analiza el N°Z de las mismas. Mientras los N°Z del TBP puro son comparables a los obtenidos con el sistema TBP-diluyente ($Z \approx 2000$ para HNO_3 3M) los correspondientes al dodecano son considerablemente menores (5,25,32 para HNO_3 0.5, 3.0 y 8.0 M respectivamente).

Así, en la retención de Zr serían más importantes los derivados de la degradación del TBP, que los del diluyente; pero debe recordarse que los primeros son removibles por lavado alcalino.

1.6 Influencia de distintas fuentes de irradiación sobre la producción de HDBP y la retención de Pu

La incidencia de las radiaciones $\alpha(^{239}\text{Pu})$, $\beta(^{90}\text{Sr})$ y $\gamma(^{60}\text{Co})$ fue estudiada comparativamente por Stieglitz y Colab (9) en condiciones bastantes similares a las de operación en Planta.

Si bien existe similitud de respuesta a las radiaciones β y γ con respecto a la producción de HDBP (Fig. (17)) la consiguiente retención de Pu disminuye notablemente cuando la irradiación es de tipo α (proveniente de ^{239}Pu disuelto en el medio) (Fig. 18).

Esta debería tener una intensidad cinco veces mayor para igualar el efecto del ^{60}Co .

Estudiando la retención de Pu en función de la concentración del HDBP se llega a establecer una relación entre ambos que varía con el tipo de irradiación, pero que es independiente de la acidez, indicando que se forman compuestos diferentes según las condiciones (Tabla 7). Ambos compuestos serían de todos modos igualmente removidos por los métodos habituales de lavado de solvente.

TABLA 7 . RETENCION DE Pu EN TBP 20% EN VOL CnH_{2n+2} EN FUNCION DE LA FORMACION DE HDBP DESPUES DE LA IRRADIACION CON FUENTES α o γ RESPECTIVAMENTE

Tipo de Fuente	HNO ₃ aq. mol/l	Dosis Wh/l	HDBP.CONC mg/l	mg HDBP/Wh	RETEN- CION Pu mg/wh	RETEN- CION Pu mg/Wh	RELA- CION MOLAR Pu:HDBP
²³⁹ Pu di- suelto en una sola fase	-	16.3	550	33.7	380	23	0.88
		24.5	640	26.1	610	25	0.84
		30.6	820	26.8	790	26	0.84
						<u>25</u>	<u>0.85</u>
Irradia- ción con ⁶⁰ Co dos fases	0,4	0.43	58	134.8	43	100	0.65
		0.84	120	142.9	75	89	0.55
		2.2	370	168.2	243	110	0.58
		4.8	870	181.3	502	105	0.53
						<u>101</u>	<u>0.58</u>
"	3.0	0.85	200	253.3	140	165	0.62
		2.15	450	209.3	315	147	0.62
		4.0	790	197.5	525	131	0.58
						<u>140</u>	<u>0.61</u>

2) DEGRADACION DEL DILUYENTE

Aún eliminando la totalidad del HDBP en un solvente degradado, este no recupera su comportamiento inicial. Aún más, se admite hoy en día que la formación del HDBP no es más que una causa parcial de la reducción de la capacidad de extracción del solvente (26) (27) (28).

Salomón y Menchero (4) citan experiencias realizadas en las que TBP al 33% en kerosene irradiados y conteniendo 0.37 g/l de HDBP retiene 0.67 g/l de U en fase orgánica (luego de 6 etapas de reextracción). Si el mismo solvente se lava con CO₂/H₂O los niveles de HDBP disminuyen a 0.02 gr/l pero el Uranio retenido se mantiene en 0.46 gr/l (0.02 g/l de HDBP agregados a un solvente sin degradar retienen 0.002 gr/l de U). Por lo tanto en las condiciones citadas el HDBP aparecería como la causa menos importante de la disminución en la eficiencia de la extracción.

Otros autores (29) centrando su atención sobre el diluyente estudiaron su degradación térmica y su implicancia en la eficiencia de extracción. En la Figura 19 se observa la variación de retención de Zr con la hidrólisis de un diluyente típico como el kerosene.

Se le asigna al HNO_2 un papel importante en la formación de los productos de degradación del diluyente (4) pg. 18, esto se basa en que es necesario un período de inducción (formación del HNO_2 a partir del HNO_3) para la iniciación de la degradación y que esta es suprimida por la presencia de estabilizantes como la hidrazina en fase acuosa o el burbujeo de Oxígeno en fase orgánica (18) pg. 621. La velocidad de degradación en presencia de HNO_2 depende de la temperatura y la concentración de nitratos totales en fase orgánica.

Sidall y Wallace (4) pg. 18 postulan la hipótesis que la velocidad de degradación del diluyente sigue una ley del tipo:

$$\frac{d(E - E_{\text{TBP}} - E_{\text{HDBP}})}{dt} = k [\text{HNO}_3]^m [\text{HNO}_2]^n$$

donde $m = 3,7$ y $n = 0,47$ (E: Coeficiente de distribución del Zr)

Aunque estos valores no son del todo seguros, si lo es el hecho de que el efecto del HNO_3 es mucho más importante que el del HNO_2 .

Uno de los parámetros usados para representar la degradación del sistema a estudiar, además del $N^\circ Z$, es la coloración desarrollada por las mezclas extractantes a medida que el proceso progresa.

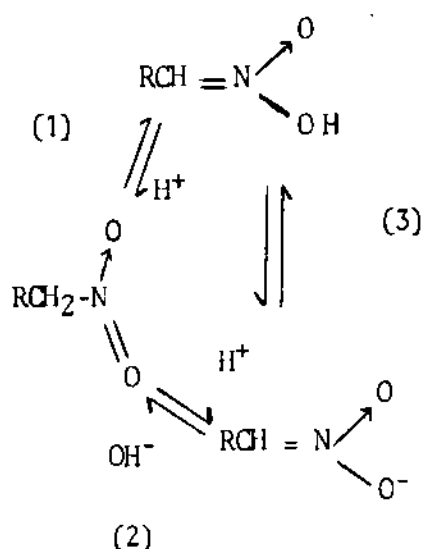
2.1 Naturaleza de la degradación

La retención de PF, como el par $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ (ver Fig. 20) al igual que la retención de U, aumenta con la dosis de irradiación que recibe el sistema. Si estas mezclas se someten a un lavado alcalino con CO_3HNa (eliminación de HDBP) se observa que, por encima de cierta dosis de irradiación se alcanza una concentración apreciable de productos de degradación que resisten el tratamiento y ocasionan la retención de P.F. en una siguiente extracción. Si a este lavado le sigue un tratamiento alcalino con $(\text{OH})_2\text{Ca}$ se eleva la contaminación a niveles superiores a los de la mezcla degradada sin lavar. Es necesario hacer notar que durante este tratamiento el mismo Calcio es extraído en la fase orgánica en una cantidad que crece con el tiempo.

Blake y Colaboradores (16) explican este fenómeno por la presencia de lo que ellos consideran el principal producto de degradación, que serían, las ni-

troparafinas $R\text{-NO}_2$. (Estas son formadas en cantidad equivalente tanto por irradiación con 100 Wh/l de ^{60}Co como por ebullición con HNO_3 3M por 11 hs).

Las nitroparafinas primarias y secundarias, es decir aquellas que tengan un H α disponible presenta el siguiente equilibrio tautomérico entre sus formas ceto y enol.



En medio ácido la reacción (1) está desplazada hacia la formación de la sal y la velocidad de equilibrio es lenta.

En medio básico el equilibrio en la reacción (2) está desplazado hacia la derecha (sal) y este se alcanza rápidamente con velocidad variable según la base usada; (con $(\text{OH})_2\text{Ca}$ es bastante más rápido que con CO_3HNa), la sal así formada sufre, por reacidificación del medio, una hidrólisis hacia la forma enol, (reacción (3)), con alta velocidad para alcanzar el equilibrio.

El enol que es fácilmente extraíble en fase orgánica sería el principal responsable de la retención de Zr por el solvente.

Analizando la retención de Zr-Nb en solventes a los que se había agregado previamente una serie de nitro compuestos orgánicos, se comprobó, como se ilustra en la Fig. 21, el aumento de la contaminación con el lavado con bases fuertes, confirmando la participación de las nitroparafinas en esta respuesta del solvente.

Los mismos autores estudiaron la influencia del TBP en la hidrólisis del diluyente. De la Fig. 22 se extrae que el solvente aumenta al doble la nitración del diluyente, probablemente por la extracción del NO_3^- y NO_2^- .

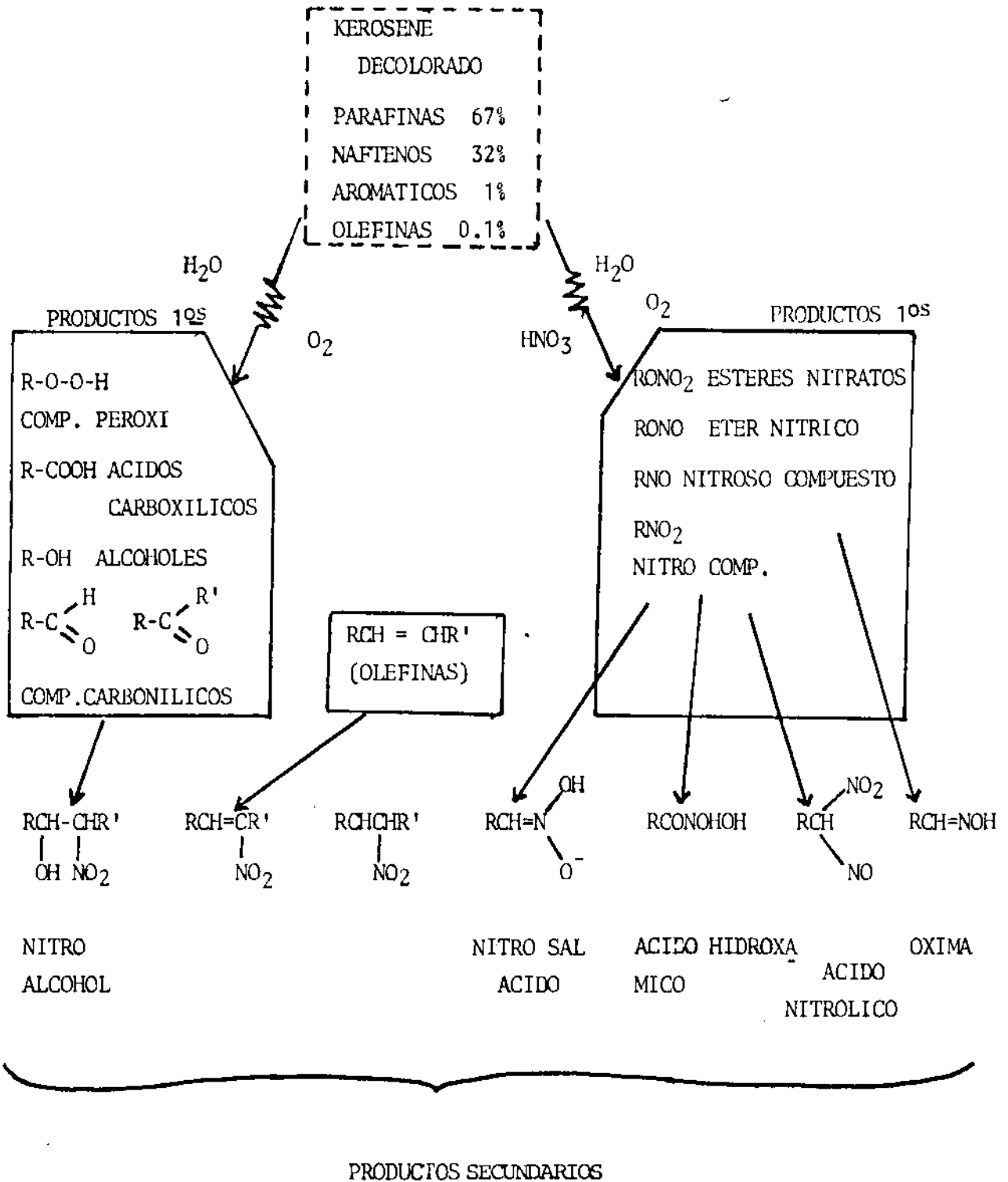
y estabilización de las nitroparafinas con el TBP (ver Tabla 8).

TABLA 8 cita (26)

Extractante	Molaridad del N aprox.	Extracción de Zr Nb ⁹⁵ de una sol. 2M HNO ₃ luego de lavado con CO ₃ HN ₂ y (OH) ₂ Ca
TBP 1M nuevo en AMSCO nuevo	0	100
AMSCO Degradado (hervido 15 hs en HNO ₃ 2M)	0.1	700
TBP 1M fresco en AMSCO Degradado	0.1	8.500

Sin embargo cuando se somete a radiación γ (27) pg. 640 un sistema completo de TBP 20% en Kerosene, U, HNO₃ y HNO₂, se observa que varios productos de degradación como el HDBP, compuestos carbonílicos y carboxílicos, nitro y nitrato compuestos, crecen en relación lineal a la Dosis (ver Fig. 23) mientras que la capacidad de complejar Zr (N°Z) lo hace en forma hiperbólica. Esto indicaría que los productos de irradiación "primarios" detectables por análisis infrarrojo no serían los responsables exclusivos de la retención de los PF. La forma de la curva del N°Z sugiere que uno o más productos primarios lleva a la formación de productos secundarios que serían los agentes complejantes potentes.

En el siguiente esquema se pueden ver las reacciones que puede seguir el diluyente, basado en la química conocida de los compuestos detectables.



De estos productos primarios Huggard y Warner (27) pg. 640, dan los siguientes valores de producción

CONCENTRACION DE PRODUCTOS DE IRRADIACION DEL TBP 20% EN
KEROSENE (IRRADIACION : ^{60}Co . 7,5 Wh/l)

RNO_2 moles/l	RONO_2 moles/l	RCO_2H moles/l	RCOR' moles/l
$5 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$7.4 \cdot 10^{-2}$

2.1.1 Acidos hidroxámicos

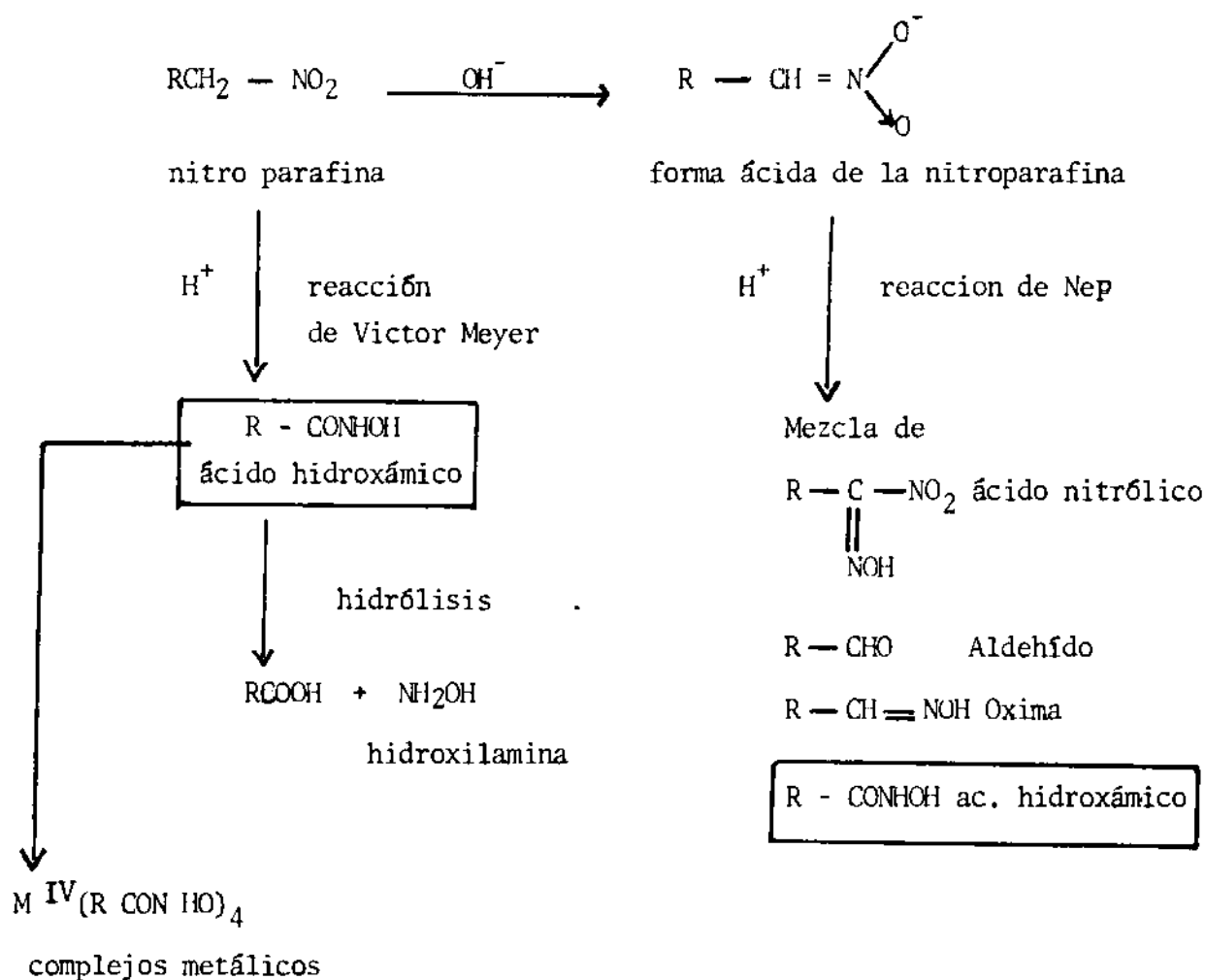
Mediante el agregado de compuestos sintéticos a las mezclas de extracción Huggard y Warner (27) pg. 641 y T.V. Healy y A. Pilbeam(30) pg. 463, estudiaron la responsabilidad de cada grupo de productos de degradación en la retención de Zr por el solvente luego de su reextracción en fase acuosa.

TABLA 9 - RETENCION DE Zr EN TBP 20% EN KD CONTENIENDO MATERIALES SINTETICOS

Tipo de material	Fórmula	Molaridad inicial	nºZ
TBP 20% en KD			< 30
Cetona	$\text{Cl}_3\text{COC}_9\text{H}_{19}$	2×10^{-2}	< 30
Acidos carboxílicos	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	4×10^{-2}	350
Nitro alcanos	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2$	2×10^{-2}	130
Alquil nitritos	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ONO}$	2×10^{-2}	100
Alquil nitratos	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ONO}_2$	2×10^{-2}	150
Nitro olefinas	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH} = \text{CHNO}_2$	2×10^{-2}	220
Acido nítrico	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CH}(\text{NO})\text{NO}_2$	4×10^{-2}	200
Acidos hidroxámicos	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHOH}$	1×10^{-2}	4×10^5
Nitro alcohol	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NO}_2$	5×10^{-3}	50
DBP	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}_4\text{H}$	2×10^{-3}	< 30
DBP+			
+ alquil nitrato	"	2×10^{-3}	} < 30
+ nitro alcano		2×10^{-2}	
+ ácido carboxílico		2×10^{-2}	
+ cetonas		2×10^{-2}	

mediante estos ensayos los autores sostienen que concentraciones del orden de 10^{-4} a 10^{-3} M de ácidos hidroxámicos producen una fuerte retención de metales en fase orgánica. Estos ácidos presentan un mayor efecto que el mismo HDBP entre los que, según los últimos autores, no existirían efectos sinérgicos.

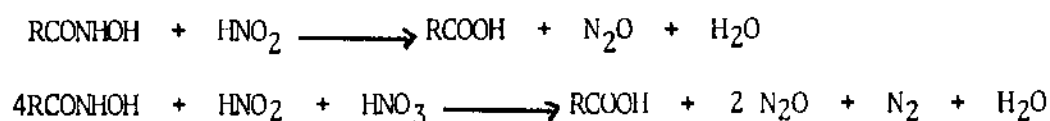
Los ácidos hidroxámicos se producen cuando las nitroparafinas primarias siguen la reacción de Victor Meyer en medio ácido.



Su concentración en fase orgánica alcanza un valor constante controlado por su hidrólisis a hidroxilamina. Por otro lado el tratamiento con soluciones alcalinas aumenta la concentración de la forma sal-ácido de las nitroparafinas que por reacidificación siguen la reacción de Nep para dar ácidos hidroxámicos. Estos ácidos en el solvente reciclado forma complejos muy estables como el tetrahidroxamato de Zr que permanece en la fase orgánica.

La cantidad de Zr retenida en una extracción por solventes en planta es estimada en 10^{-8} M por ciclo; luego de 100 ciclos la concentración de ligandos del Zr sería de 10^{-6} M y a este nivel los ácidos hidroxámicos no serían detectados (30, pg. 460).

El efecto de los ácidos Hidroxámicos sobre la retención de Zr por el TBP/KD puede ser contrarrestado por el agregado de HNO_2 al sistema de acuerdo a las siguientes reacciones; según las condiciones de acidez:



Según Healy y Pilbeam (19) pg. 464, la formación previa de complejos de estos ácidos con Zr los estabiliza frente al ataque con HNO_2 pues grandes excesos de éste destruye incluso esa protección.

El efecto de la concentración de nitrito sobre el coeficiente de distribución de Zr usando TBP/KD puros e irradiados han sido comparados en presencia y ausencia de ácidos hidroxámicos.

Los resultados son expuestos en la Tabla 10.

TABLA 10 - EFECTO DE HNO_2 Y ACIDO LAURIL-HIDROXAMICO (ALH) SOBRE EL $n^{\circ}\text{Z}$ PARA TBP/KD TRATADO.

Tratamiento del solvente	ALH.	HNO_2	$n^{\circ}\text{Z}$
TBP 20% Puro	no agregado	no agregado	0.08
" " "	3×10^{-4} M	" "	6.0
Windscale sol- vente reciclado	no detectado	" "	6.4
20% TBP/KD			
" "	" "	3×10^{-4}	11.4
" "	" "	100×10^{-4}	16.6
TBP 30%/KD	no agregado	no agregado	0.2
puros			
" "	10^{-3} M agregado	" "	100
TBP 30%/KD	no detectado	" "	100
(irrad.42 Wh/1)	10^{-3} M agregado	" "	300

El solvente reciclado no contiene ácidos hidroxámicos detectables ($< 5 \times 10^{-6}$ M) e incluso tiene un valor de D_{Zr} bastante similar al del solvente puro con 10^{-3} M de ácidos hidroxámicos agregados. Incluso la adición de nitrógeno al solvente reciclado con lo que se esperaba la destrucción de los ácidos hidroxámicos en realidad aumenta el D_{Zr} . De manera similar los solventes altamente irradiados no contienen ácidos hidroxámicos detectables pero su valor de D_{Zr} es similar al del solvente puro con una concentración de 10^{-3} M de los mismos.

Los datos de coeficientes de distribución de Zr presentados en los trabajos de Healy y Pilbeam (19) aportan evidencias a lo postulado por Huggard y Warner (17) (pg. 640). Los ácidos hidroxámicos no son los únicos agentes complejantes durante el proceso de degradación del diluyente y aunque pueden ser selectivamente los más importantes, se requieren extremas condiciones para obtener rendimientos importantes.

El análisis por cromatografía gaseosa kerosenes altamente degradados en plantas de reprocesamiento (38) muestra el incremento en el promedio de la longitud de cadena de los componentes n- parafínicos como así también un aumento en la concentración de nitro alcanos y compuestos carbonílicos no identificados. Similares análisis informados para el diluyente AMSCO 125-82 (26) y para el Kerosene desodorizado (27) (28) hablan de la complejidad de productos formados por reciclaje de la mezcla de extracción y de difícil detección en las experiencias de laboratorio.

3) EFFECTOS SOBRE VARIABLES DEL PROCESO

El estudio de la radiólisis de la mezcla de extracción y su influencia en el funcionamiento del proceso en plantas de Reprocesamiento confirma lo observado en los ensayos de laboratorio.

En los trabajos de ORTH y OLCOTT (32) se definen así tres tipos de actividad de Zr-Nb o Ru remanente luego de la reextracción con HNO_3 0,5 M:

- + Actividad Lavable: debida a productos de degradación con alto factor de descontaminación en el proceso de lavado del solvente (por ej Zr-Nb retenidos por el HDBP).
- + Actividad de respuesta lenta: ligada a productos de degradación con factores de descontaminación entre 1.05 y 1.20 y que alcanzan un equilibrio entre unos pocos días y varias semanas de funcionamiento en el proceso.

- + La Actividad fija: difícil de remover por los procedimientos habituales de lavado y que requiere meses para alcanzar un equilibrio. Esta actividad correspondería a productos de degradación del diluyente y a los que produce solvente a altas dosis de irradiación.

Las distintas variables del proceso como la actividad del flujo de alimentación(32), temperatura (34), (pg.288), concentración de Uranio, tiempo de resistencia en los mezcladores decantadores, etc., inciden sobre la magnitud de la degradación en la mezcla de extracción. un Resumen de lo informado por plantas de reprocesamiento con respecto a estos aspectos, como así también la eficiencia de varios sistemas de lavado, será objeto de un informe posterior.

4) METODOS ANALITICOS PARA EL ESTUDIO DE LA DEGRADACION EN LA MEZCLA DE EXTRACCION DEL PROCESO PUREX

Según los casos, existen informes sobre la aplicación de las siguientes técnicas:

- a) Retención de Zr, test del n°Z: cuantificación de los efectos de la degradación.
 - DP 237 (1957)
 - Huggard and Warner Nucl.Sci.Eng.1963, 17, 638.
- b) Espectrofotometría Ultravioleta, absorcion a 430 nm: productos de degradación en general.
 - RH MOORE HW 34501 - 34502 (1955)
 - desarrollado por NOWAK y Colaboradores en Nukleonika XVIII NR 2/73 y NR 10/73 pg.447.
- c) Espectrofotometría visible, completo ortofosfato - ácido fosfo molíbdico.
 - Wilkinson and Williams J Chem.Soc (1961) 4098
 - Chim.Wys Energ 4/1970/229
 - DBP 1:1 a 1:6 Mod-1 (sin más datos de nomenclatura)
 - Para ácidos hidroxámicos UKAEA DOCUMENT AERE R 7065 (1973)
- d) Espectrofotometría IR para HDBP
 - PG Report 402 (W) 1962

Para compuestos orgánicos en general,

- Nowak; Nukleonika XVI NR 3-4/71 pg. 133
- L. Streglitz; Investigation on the nature of degradation Products in the sistem 20% vol TBP - Dodecane-Nitric acid (KFK sin número)
- KFK 2304 (1977)

Para ácidos carboxílicos

- ISHIHARA OHWADA Journal Nucl Sci and Technology 4 (8) Pg. 427 (1967).
- Radiochem Radioanal letters 14/3/161-168 (1973).

g) Cromatografía líquida: Para productos de degradación en general

- KFK 2304 (1977)

h) Cromatografía en capa delgada: Para productos de degradación en general.

- Radiochem, Radioanal letters 20/1/47-58/ (1977)

i) Polarografía: Para productos de degradación en general

- DP 237 (1957)
- DP 573 (1961)
- DP 772 (1962)

A P E N D I C E

PARTE I

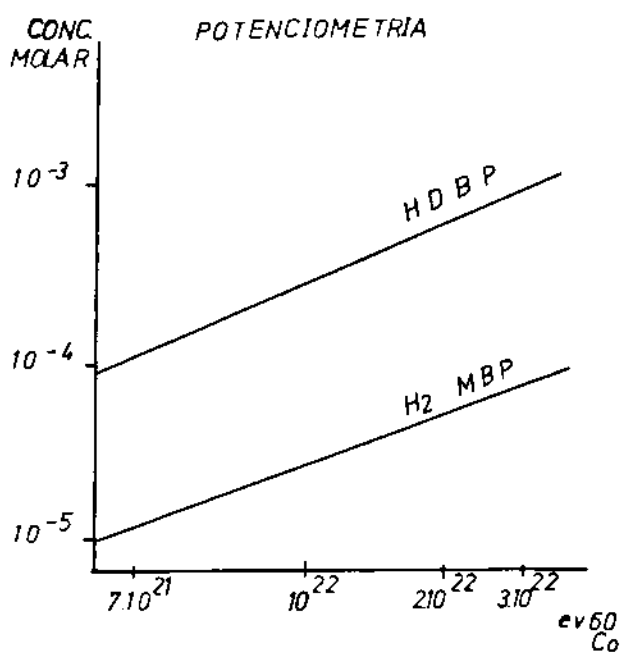


FIG-1. CITA (6)

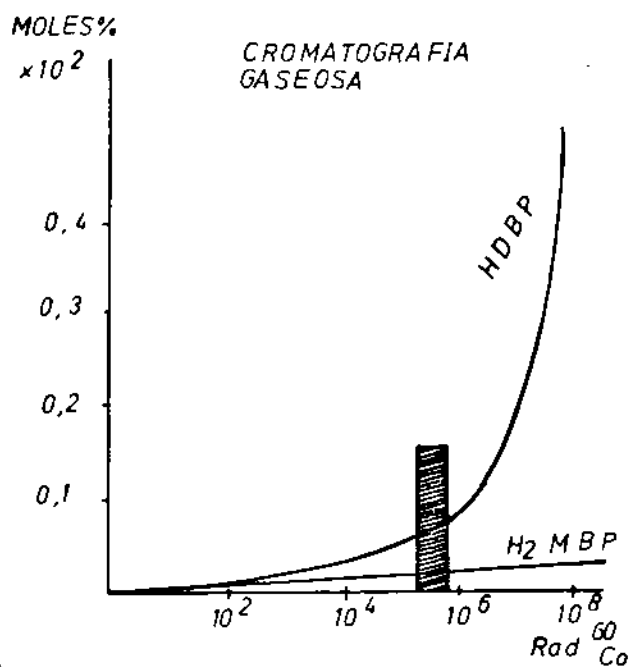


FIG-2 CITA (31)

Producción de HDBP y H₂ MBP en función de la dosis de irradiación medida por potenciometría y cromatografía gaseosa.  Rango de energía equivalentes a los de la figura 1.

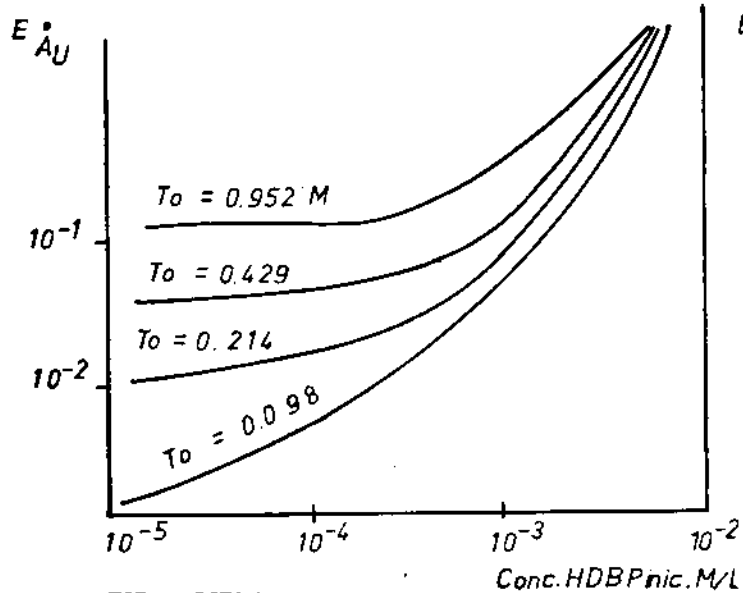


FIG-3. CITA (11)

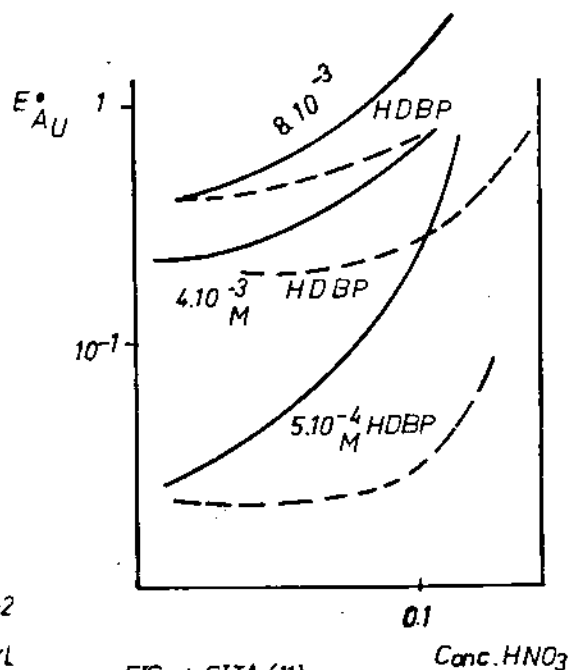


FIG-4. CITA (11)

Coeficientes de extracción de uranio entre TBP AMSCO y 0.04 M HNO_3 (E_{AU}^*) en función de la concentración inicial del TBP en fase orgánica (T_0) FIG(3) y la concentración de nitrato fig(4)
coeficiente total ———, menos la contribución del TBP - - - - -

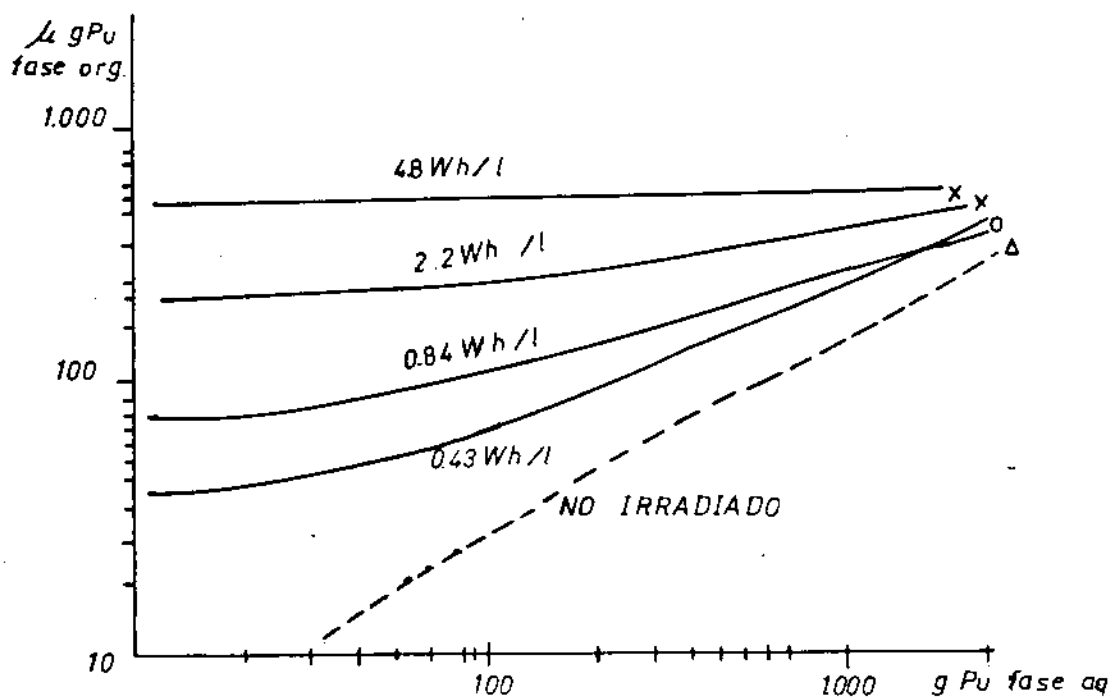


FIG-5-Retención de Pu en TBP-n alcano 20% vol irradiado con ^{60}Co en equilibrio con HNO_3 0.4N-CITA (9)

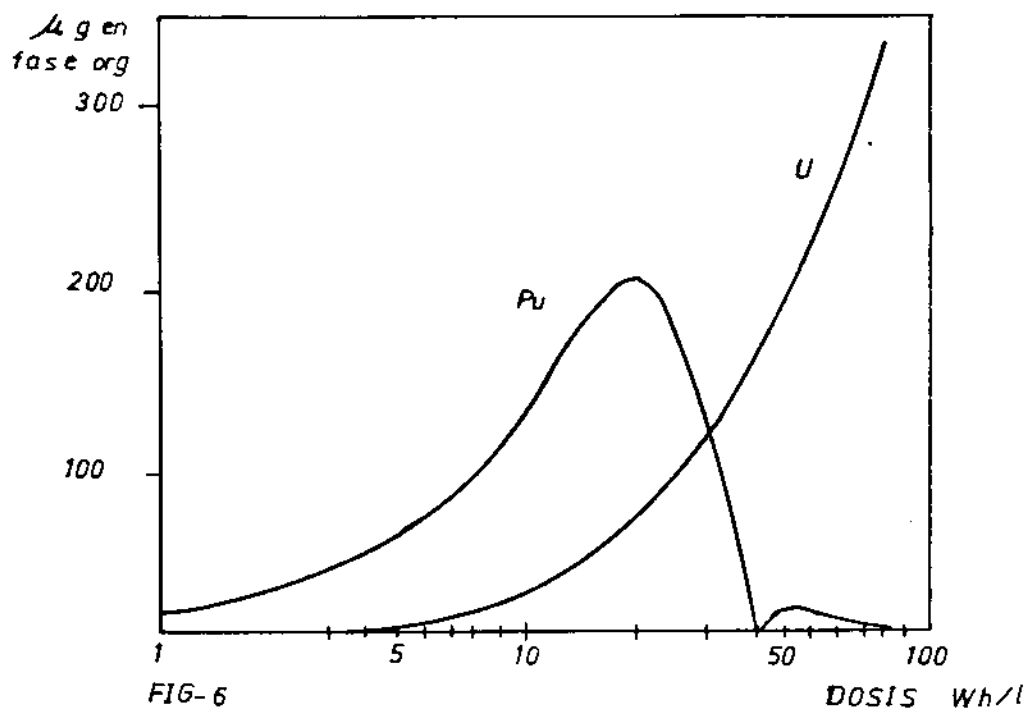


FIG-6 Retención de Pu y U en TBP-KD 20% en vol luego de múltiples lavados con HNO_3 0.01N-CITA (3)

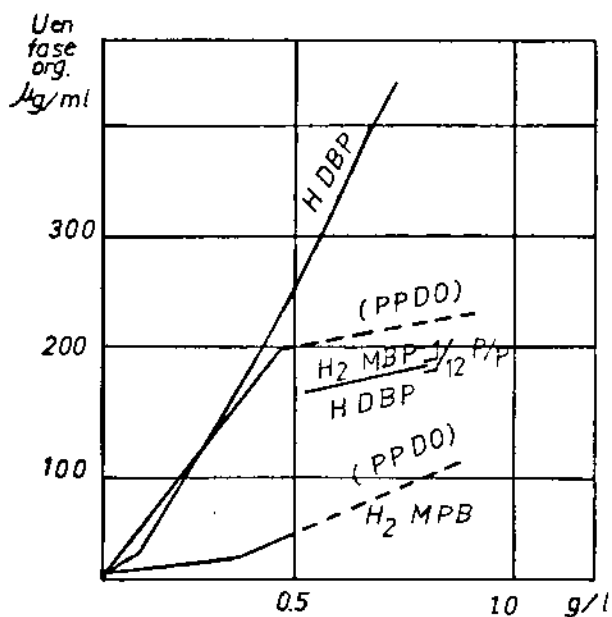


FIG-7

HDBP o HMBP

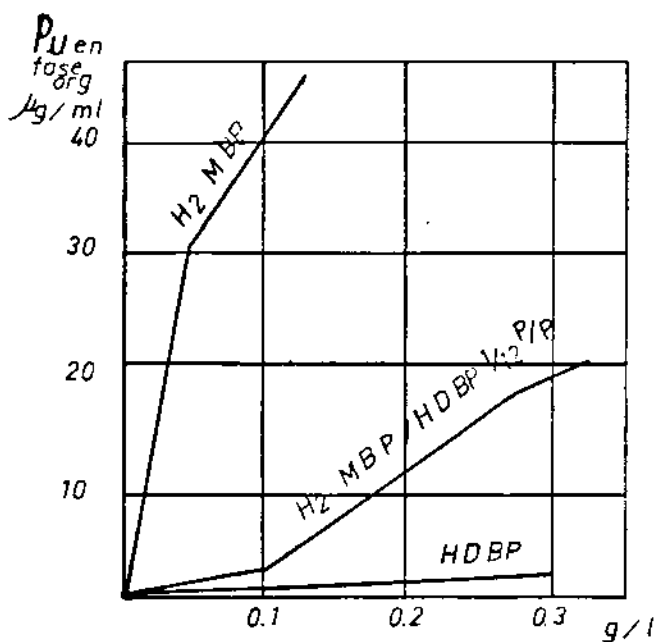


FIG-8

Uranio y Plutonio retenido en TBP/KD 20% conteniendo HDBP y/o H₂MBP.
Fase acuosa 1mg Pu^(VI)/ml, 200mg V^(VI)/ml 3M HNO₃, tras haber sido lavada con HNO₃ 0.01M

----- Precipitación-CITA (3)

FACTOR DE
DECONTAMINACION
PARA
Ru o Zr-Nb

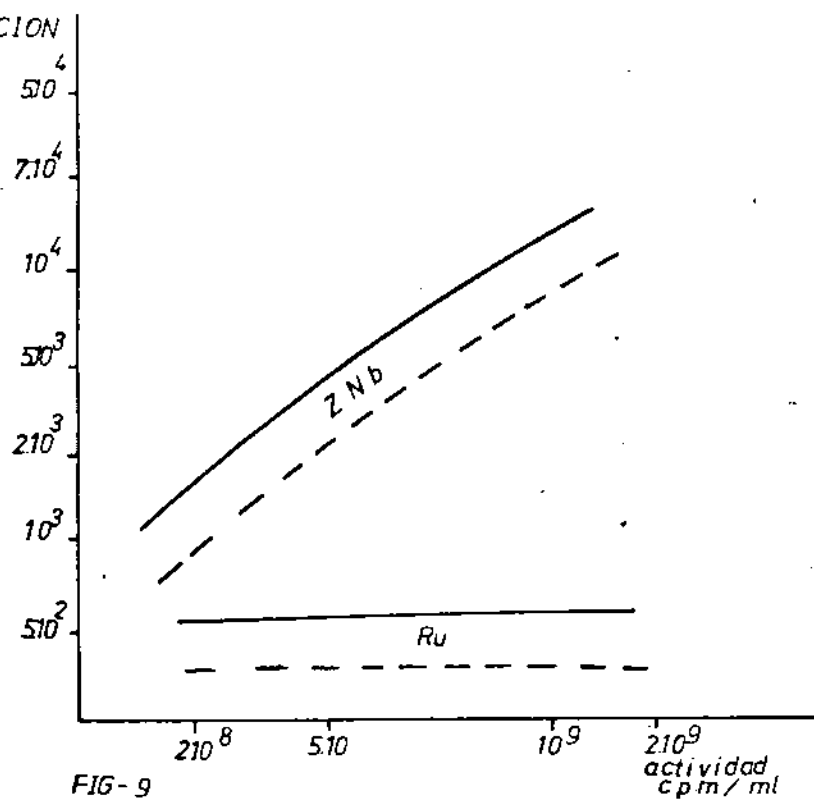


FIG- 9

Efecto del nivel de irradiación (actividad del
líquido de alimentación) sobre los factores de
descontaminación en los efluentes de U: _____
Ru: -----

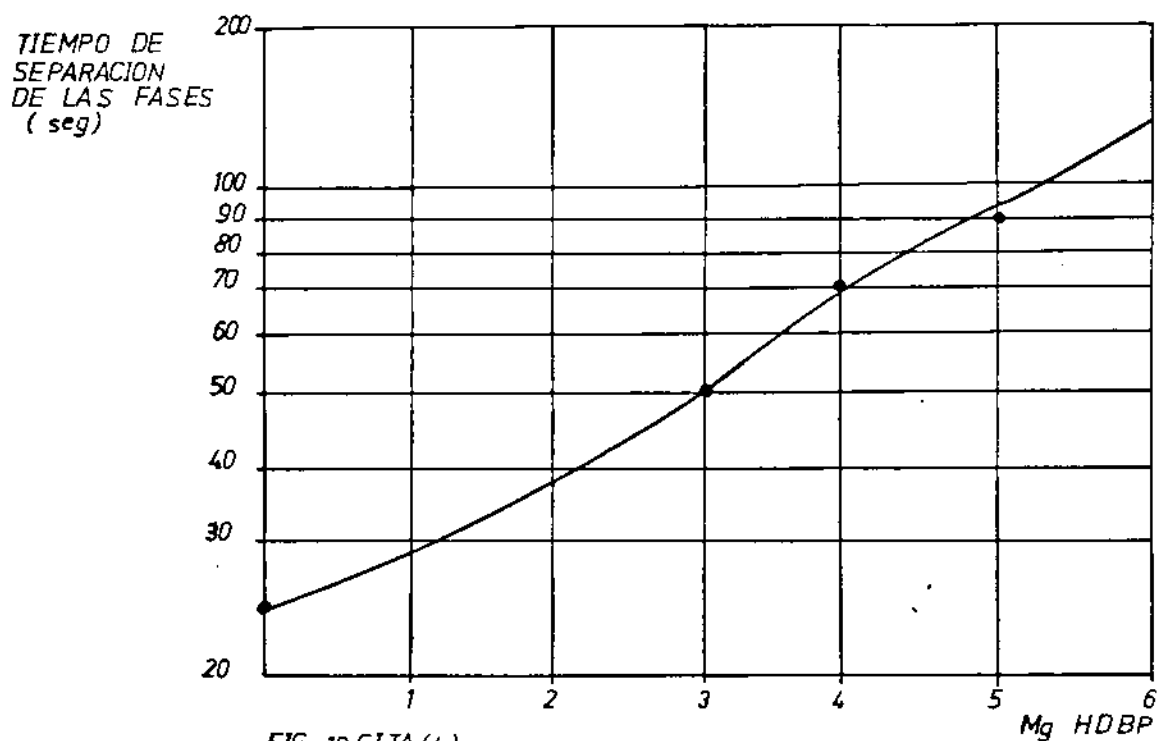
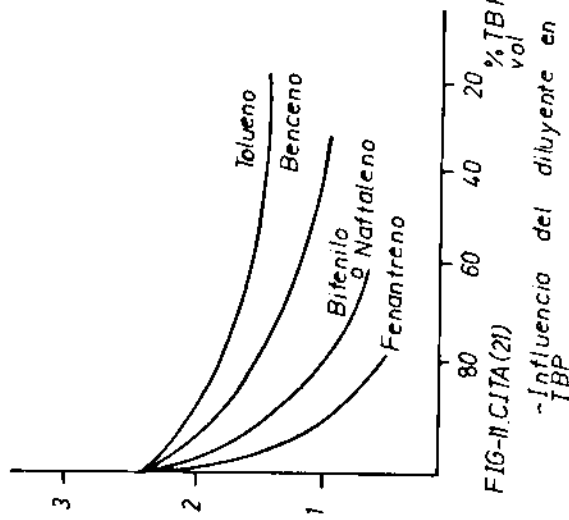


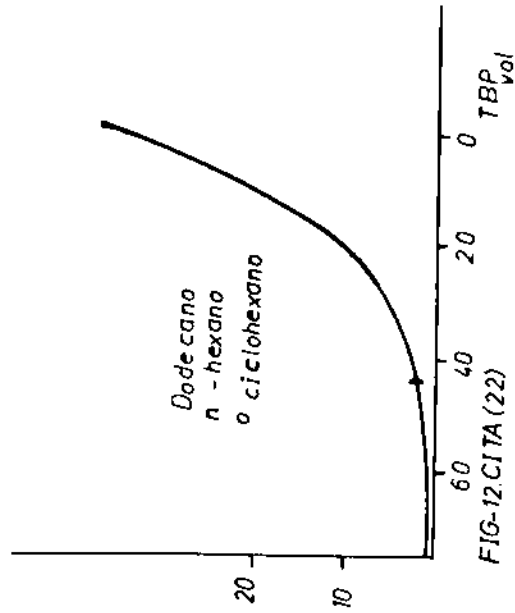
FIG-10 CITA (4)

Tiempos de separación de fases entre una solución de TBP en Cl_4C y una fase acuosa de ácido nítrico conteniendo nitrato de circonilo en función de la cantidad de HDBP agregada.

$^6 \text{HDBP} + \text{H}_2 \text{MBP}$



$^6 \text{HDBP} + \text{H}_2 \text{MBP}$



COMPUESTOS ORGANICOS

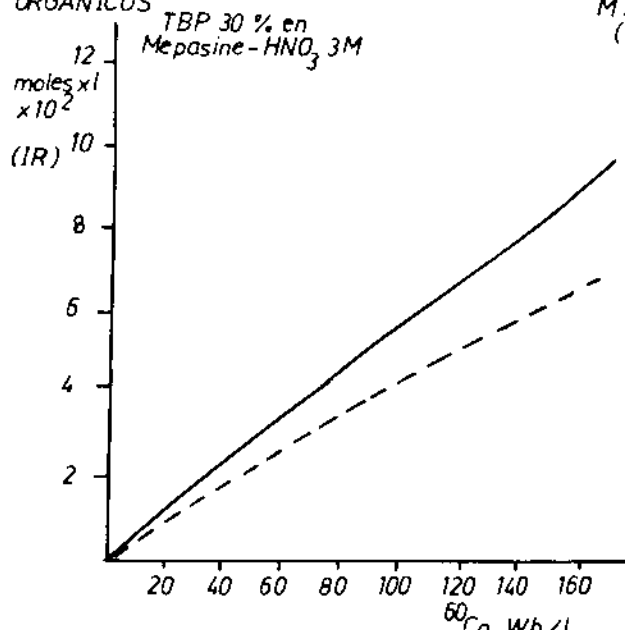


FIG (13) Variación en la concentración de Comp. Carbonílicos y Nitro en función de la Dosis

COMP. ORG.
 $\text{M} \times 10^2$
(IR)

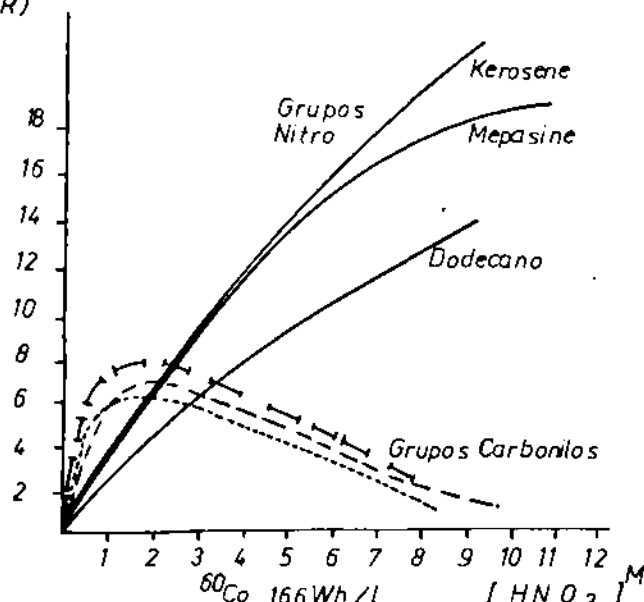


FIG (14) Variación en la concentración de Comp. Carbonílicos y Nitro en Mezclas de cita (24) TBP 30% en Diluyentes

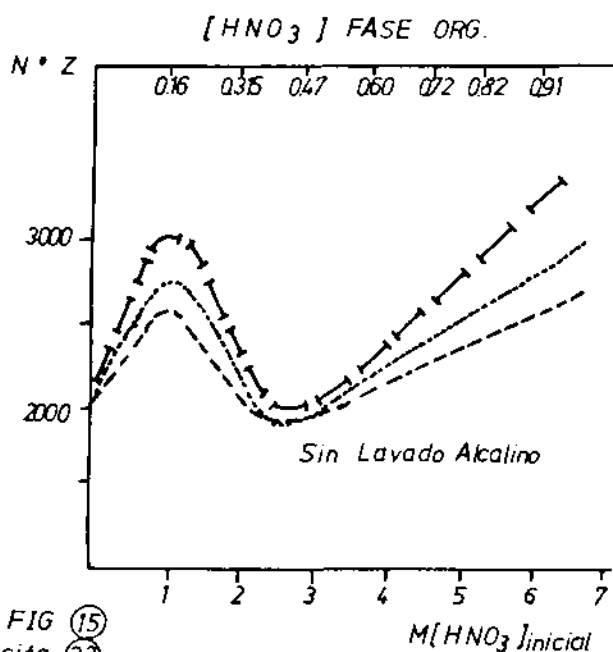


FIG (15)
cita (23)

Relación entre N° Z de Solventes Irradiados y la Concentración de Acido Nítrico en el Sistema (Dosis Total 160 Wh/l)

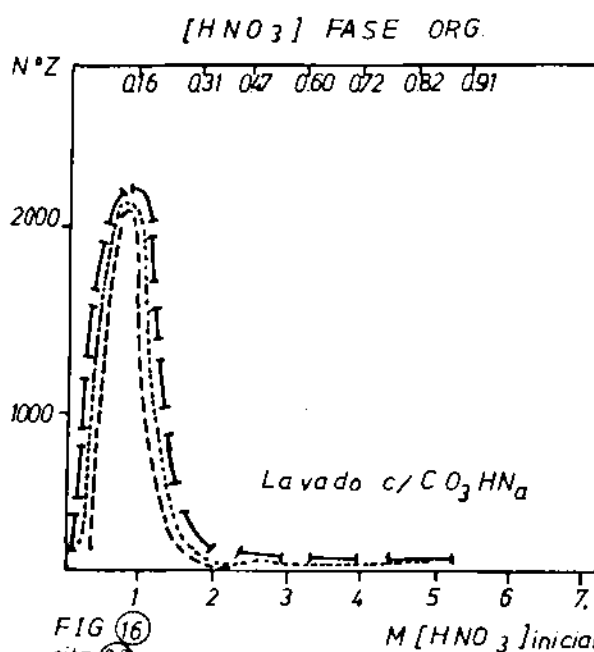
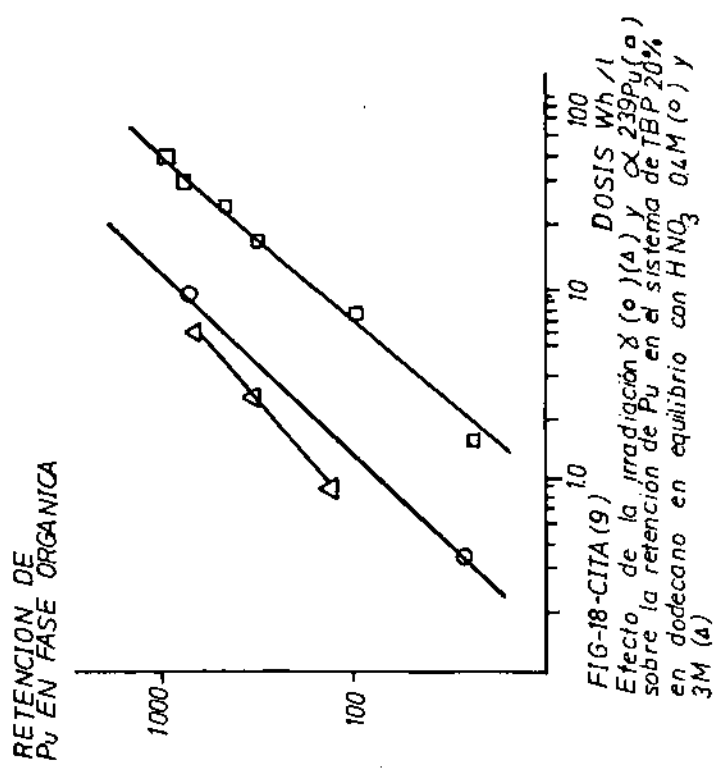
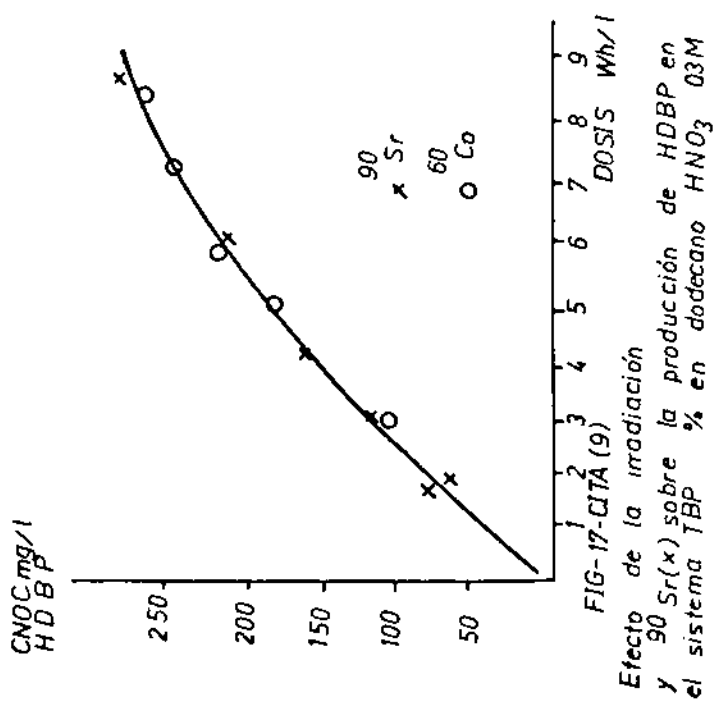
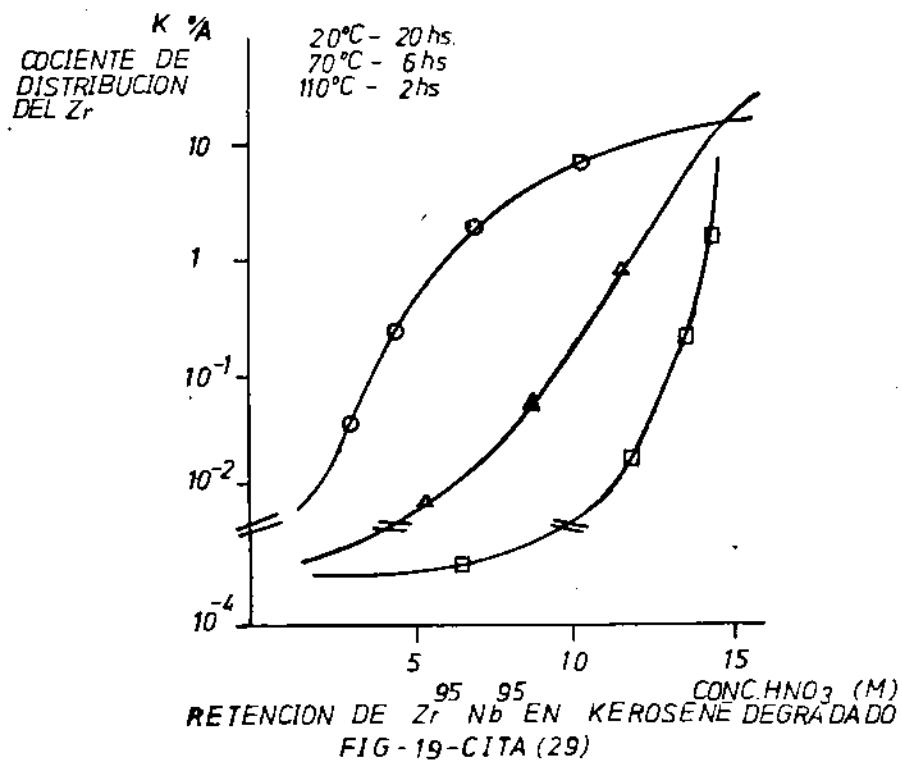


FIG (16)
cita (23)

TBP 30 % en —+—+—+— Mepasine : m-Parafinas 82.5%, Isoparafinas 15%,
Comp. Aromáticos 1% Cicloparafinas 1% Olefinas 0.5%
----- Kerosene Decolorado : Parafinas 60%, Cicloparafinas 40%,
Comp. Aromáticos y Olefinas 0%
..... M Dodecano Analíticamente puro

N° Z : N° de moles de Zr retenidos por 10^9 litros de Solvente





Zr-Nb en fase org.
cp sec/ml

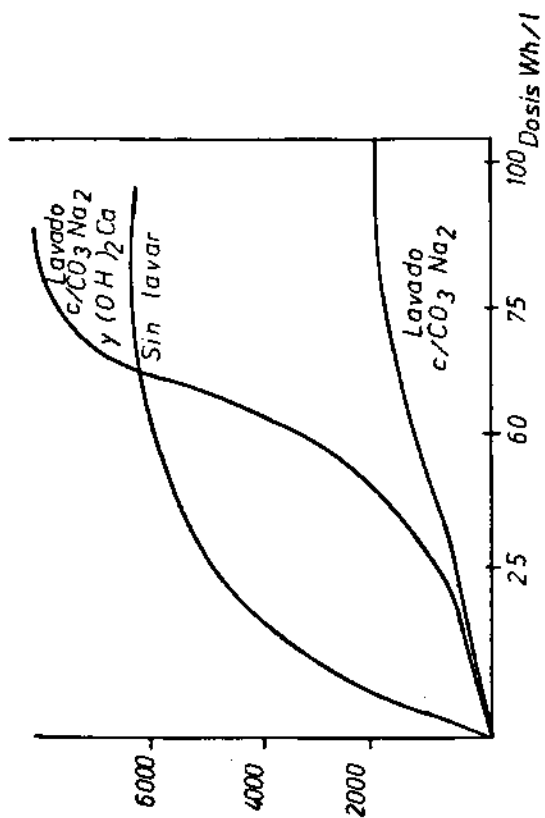


FIG-20 - Retención del par Zr-Nb en función de la degradación de la mezcla de extracción cita(26)

⁹⁵Zr-Nb cps/ml
en fase org.

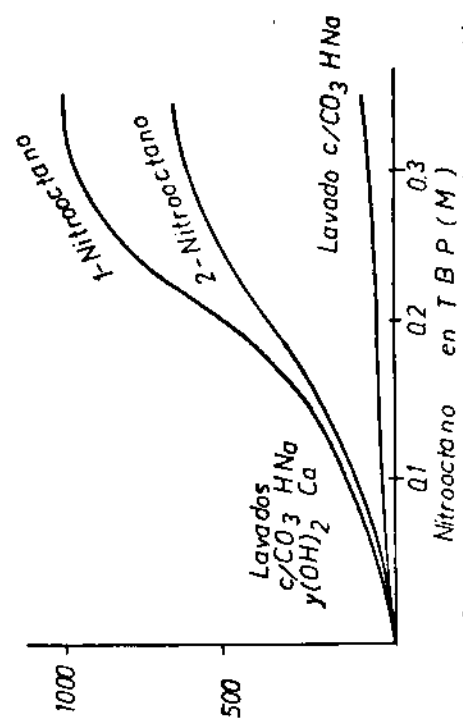


FIG-21 - Influencia del nitrooctano en la retención del par Zr - Nb TBP - KD - CITA (26)

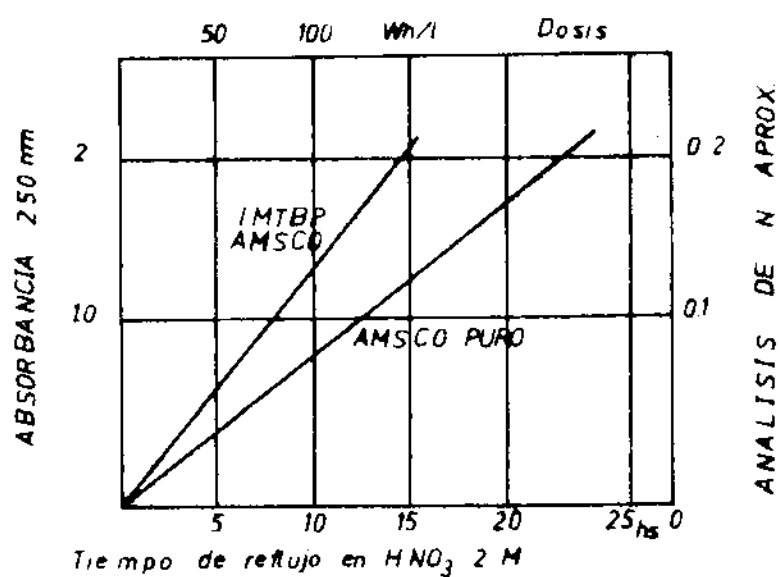


FIG-22 -CITA(26)
Influencia del TBP en degradación del
diluyente

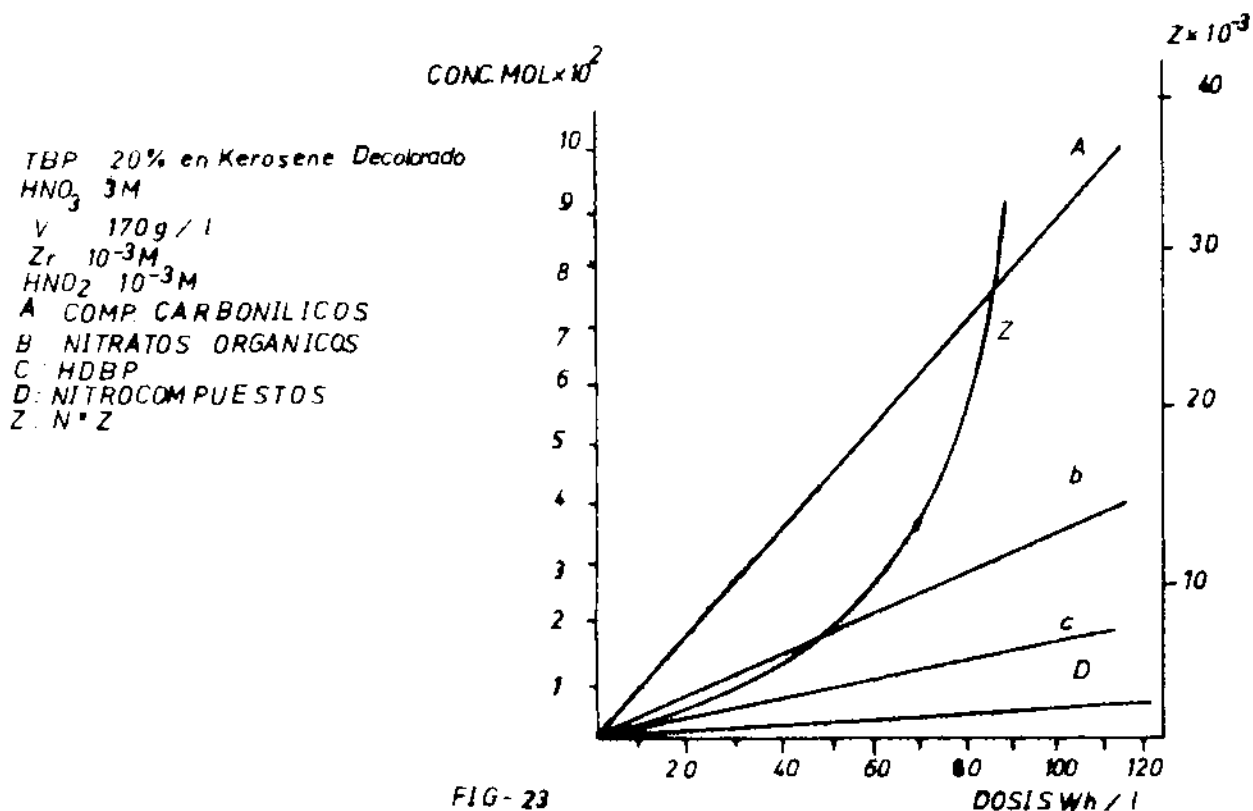


FIG-23

Variación en la concentración de los productos primarios de degradación en función de la dosis y retención de Zr

EVALUACION DEL EFECTO DE RADIOLISIS SOBRE LA FASE ORGANICA
EN EL PROCESO PUREX - PARTE II - EFECTOS SOBRE EL PROCESO, EN EXPE-
RIENCIAS DE PLANTA,

por J.G. Tezon - E.A. Rojo y M.A. Molinari

Div. Fisicoquímica

EVALUACION DEL EFECTO DE RADIOLISIS SOBRE LA FASE ORGANICA
EN EL PROCESO PUREX-PARTE II-EFECTOS SOBRE EL PROCESO DE
EXTRACCION , EXPERIENCIAS EN PLANTAS DE REPROCESAMIENTO.

INDICE

	Página
1. Degradación del solvente y Descontaminación	
1.1 Efecto sobre los perfiles de extracción	2
1.2 Actividad del líquido de alimentación y degradación de la mezcla de extracción	3
1.3 Otras variables del proceso	5
1.3.1 Número de etapas del contactor	5
1.3.2 Tiempo de residencia	6
1.3.3 Temperatura de operación	6
1.3.4 Tratamiento del líquido de alimentación	7
2. Parámetros indicadores de la degradación de la mezcla de extracción	7
3. Comportamiento del solvente a lo largo de cinco campañas en la Savannah River Plant	8
4. Degradación del diluyente	11
5. Prevención de la degradación	13
6. Proceso de lavado de la mezcla de extracción	14
7. <u>Apéndice: Figuras 1 a 12 y tablas 1 a 5 .</u>	
8. <u>Bibliografía.</u>	

RESUMEN

Los procesos de radiólisis e hidrólisis de la mezcla de extracción del Proceso Purex que afectan el funcionamiento del mismo, investigados a nivel de laboratorio fueron desarrollados en la Parte I de este informe.

Si bien la naturaleza de los mismos y su influencia sobre los parámetros de la purificación del U y Pu han sido esclarecidos parcialmente, es necesario el estudio del fenómeno en las mismas plantas de reprocesamiento ((32) (26) (27) (28) (33) (34) (37) (38)) o al menos a través de procesos simulados a escalas de laboratorio (27). Los estudios de las alteraciones introducidas por estos productos (retención de U y Pu, caída en los factores de descontaminación de los productos de fisión, formación de emulsiones, etc) a lo largo del tiempo de operación son resumidos en este informe como así también los tratamientos del solvente previos y posteriores a su uso.

1. Degradación del solvente y Descontaminación

1.1 Efecto sobre los perfiles de extracción

Durante varios meses de producción en la planta de reprocesamiento de Marcoule (18) pg. 411, se estudió el comportamiento de los factores de descontaminación para el Zr. Se observó una disminución de los mismos, (de unos miles a unos cientos) luego de 10 días de operación, coincidiendo con un aumento en la actividad y retenida en los mezcladores decantadores del primer ciclo de extracción.

Esto llevó a desarrollar simulaciones en condiciones lo más cercanas posibles a las de planta para estudiar la responsabilidad que los productos de degradación del solvente tendrían en estas alteraciones.

Esta actividad γ que presenta un máximo en la etapa siguiente a la entrada del flujo de alimentación, crece con el tiempo, y sería debido a la aparición de un precipitado en la interfase.

En la fig. 1 y 2 se observan las alteraciones en los perfiles normales de extracción de Pu y PF en los mezcladores decantadores producidas por los principales productos de degradación del solvente. La adición de HDBP provoca una alta acumulación de Pu y una retención de Zr en la fase orgánica. El agregado de HDBP lleva a la aparición de puntos divergentes que sugieren la presencia de un precipitado. Cabe tener en cuenta que las cantidades de HDBP y H_2MBP en el sistema serían las correspondientes al reprocesamiento de combustible con alto grado de quemado, aproximadamente 20.000 MWtd.

El estudio del funcionamiento de la Savannah River Plant por D.A. ORTH y T.W. OLCOTT (32) permite relacionar la eficiencia del proceso con el grado de degradación del solvente y los métodos implementados para la conservación del mismo.

El parámetro usado para evaluar la eficiencia es el factor de descontaminación medio o $\overline{DF}$ expresado por

$$\frac{1}{\overline{DF}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{DF_{Pu}} + \frac{1}{DF_U} \right)$$

El análisis del mismo en función de la actividad del líquido de alimentación (fig. 3) sugiere, para las curvas de descontaminación del Zr y Pu, la existencia de dos componentes:

- a) Un término de descontaminación constante en condiciones de baja actividad del solvente que determina la descontaminación límite alcanzable por el sistema.
- b) Un término de descontaminación variable que aparece con altos niveles de radioactividad y que es inversamente proporcional a la abundancia de ligandos, (medidos por la actividad de los PF retenidos en el solvente lavado).

La actividad del solvente lavado sería un índice de descontaminación potencial que podría ser obtenido. Esto no significa que la actividad per se determina el grado de descontaminación sino que la actividad de equilibrio en el solvente lavado es proporcional a los ligandos presentes que podrían disminuirlo.

Es necesario tener en cuenta que el uso de la actividad del solvente como parámetro indicador de la degradación y contaminación del mismo solo es válido cuando las condiciones de irradiación y período de enfriamiento del combustible son ajustadas, dado que la actividad específica de los productos de FISION formados varía considerablemente de un lote a otro de combustible a re-procesar. A esto debe agregarse el hecho de que el Zr y Nb complejados con los productos de degradación retenidos en el solvente muestran muy bajo intercambio con el Zr y Nb entrantes en la solución de alimentación ((27), (32)).

Los complejos de Ru por ejemplo requieren por lo menos una a dos semanas para alcanzar el equilibrio.

1.2 Actividad del líquido de alimentación y degradación de la mezcla de extracción.

La actividad de alimentación es de extrema importancia para el estudio de la degradación del solvente, así lo demuestra el hecho de que la retención de Zr-Nb y Ru en el solvente antes y después del lavado varía en forma cuadrática con respecto a la misma.

El estudio comparativo de estos parámetros durante la 1° y 2° campaña de reprocesamiento en la planta de Savannah River (32) ilustrados en la fig. 4 y 5 llevan a las siguientes conclusiones por parte de los autores:

- 1 Existe una respuesta a los aumentos en la actividad de alimentación dada por un incremento en la actividad del solvente sobre el final de cada cam-

paña y esto se debe a la gradual acumulación de los productos de degradación que disminuye la calidad del solvente.

- 2 Mientras en la primera campaña el Zr-Nb en el solvente lavado disminuye luego del punto máximo de actividad, la cantidad de Zr-Nb "lavable" en la 2° campaña es mayor y no disminuye incluso durante períodos de baja actividad en la alimentación. El incremento del Zr-Nb "lavable" se debería a la acumulación de especies que aumentan la capacidad de extracción de los PF del sistema, liberan dicha actividad en los lavadores pero sin ser removidos ellas mismas (ver tabla IV).
- 3 El Ru en el solvente lavado no decrece durante el período de baja actividad en la alimentación, este hecho tendría dos explicaciones:
 - a) Los productos de degradación que retienen Ru tienen un factor de descontaminación muy bajo en el proceso de lavado del solvente, así, su nivel está dado por los alcanzables a la máxima actividad de alimentación a que ha sido expuesto el solvente.
 - b) La combinación de una velocidad de producción y un factor de descontaminación bajos ocasionan un retardo tal en el crecimiento de los productos de degradación en la 1a. campaña que la exposición a altos niveles de radiación durante ésta alcanza los valores de equilibrio característicos solo a mediados de la 2a. campaña.

La respuesta en la actividad del solvente a la actividad de alimentación puede ser separada en varios componentes clasificables como lavables, de respuesta lenta, y actividad fija .

La actividad lavable es aquella que presenta un alto factor de descontaminación en el proceso de lavado del solvente y que por lo tanto no afecta de manera apreciable el equilibrio (por ejemplo Zr y Nb, arrastrados en el solvente usado, por el HDBP) . Se la estima como la diferencia de actividad del solvente usado y el lavado.

Los componentes de respuesta lenta representan los productos de degradación con FD entre 1.05 y 1.20 que llegan al equilibrio lentamente con período comprendido entre unos pocos días y varias semanas.

La actividad fija o unida por último requiere meses para alcanzar el equilibrio e incluye a aquellos productos de degradación del diluyente y del mismo solvente cuando se trabaja a altas dosis de irradiación y presentan FD

menores que 1.05 e incluso que 1.01.

J Kennedy y Colab. llegan a conclusiones similares para la actividad de Ru ligada (36) pg. 187.-

Otros dos aspectos importantes para considerar referentes a la solución de alimentación son: a) el mantenimiento de la saturación en U dado que ha sido demostrado (3) pg. 328, 329 y (37) pg. 251 que este desplaza a los PF en su complejamiento con los productos de degradación y b) El efecto del reciclado de concentrados acuosos (32) mientras algunos de estos son inocuos otros, al ser incorporados a la solución de alimentación como operación de rutina producen un fuerte incremento de la actividad del solvente con la consiguiente disminución de la capacidad de descontaminación, con lenta recuperación.

La actividad de alimentación y por consiguiente el tiempo de enfriamiento (con el que guarda una estricta relación) deben tener límites que permitan un funcionamiento estable por un lado y eviten una operación con alto grado de deterioro. Este límite debe basarse en el estudio de la relación entre la actividad de alimentación y actividad del solvente, actividad del solvente y factores de descontaminación y sobre todo el grado de eficiencia del proceso de lavado del solvente a medida que la velocidad específica de entrada de PF aumenta.

1.3 Otras variables del proceso

1.3.1 Número de etapas del contactor, un exceso en el número de estas puede tener consecuencias peligrosas, a altos niveles de actividad o bajo otras condiciones agresivas de degradación, porque exponen el solvente innecesariamente. El exceso en el número de etapas se calcula generalmente en condiciones de laboratorio donde se observa que más allá de 4 a 6 etapas de reextracción (scrub stages) la actividad de Zr Nb y Ru permanece constante (32). En el funcionamiento en planta, alteraciones en el comportamiento de los PF y de variables del proceso, como, el flujo, formación de emulsiones, etc., puede cambiar el perfil de distribución de estos aunque sea momentáneamente.

Las etapas extra (12-16 scrub stages) son una protección barata contra estas fluctuaciones aunque no sean usadas la mayor parte del tiempo. Contactores menores (7 scrub stages) son tan dependientes de las condiciones de

operación que no puede evaluarse de manera independiente de que manera influye la calidad del solvente.

1.3.2 Tiempo de Residencia

- Tiempos de residencia prolongados aumentan la degradación del solvente por exposición excesiva a la radiación. Un límite inferior para los mismos está dado por los tiempos de separación de fases de la mezcla en cuestión. La formación de emulsiones, producto de la degradación de la mezcla de extracción, disminuye severamente los FD de los PF a menos que el tiempo de residencia en la etapa de decantación sea lo suficientemente prolongada. Considerando las distribuciones de dosis por cada sección en las primeras etapas del contactor calculadas por Huggard y Warner (27) ver fig. 6, se observa que las condiciones de mayor irradiación se logran en las secciones de decantación que además presentan los más altos tiempos de residencia para el solvente. Todo esto da como resultado la mayor formación de HDBP (un 70% del total) en dichas etapas (ver tabla I).

- Un tiempo de residencia excesivo produce tal degradación del solvente que el FD del par Zr-Nb, disminuye notablemente pero del mismo modo solo una larga permanencia permite una conversión de los complejos del Ru que presentan alta retención en otros fácilmente lavables.

- Como una observación adicional debe decirse que los lavadores de solvente deben adaptarse a las variaciones de flujo introducidas en los contactores. El aumento de la velocidad de operación para disminuir el tiempo de residencia conduce a un lavado incompleto del solvente, por tiempos de contacto demasiado breves, con el consiguiente reciclado de productos de degradación e incluso de PF.

1.3.3 Temperatura de operación

Con la temperatura se encuentran, como con el tiempo de residencia, efectos contrapuestos. Aunque temperaturas relativamente altas aceleran la separación de fases aumentando considerablemente la descontaminación por ej. de Ru ((34) pg. 88) ((32) pg. 203) provoca al mismo tiempo un incremento en la velocidad de degradación del solvente-diluyente ((1) pg. 311 y 312). De todas maneras altas temperaturas no alterarían cualitativamente el tipo de productos de degradación formados que seguirían siendo removibles en el lavado alcalino.

1.3.4 Tratamiento del líquido de alimentación

El uso de Nitrito o NO_2 como tratamiento para aumentar la descontaminación del Ru es muy frecuente. Si esto es posible, es sabido que el agregado de nitrito a la solución de alimentación aumenta la velocidad de degradación de la mezcla de extracción en mayor medida que lo que mejora la descontaminación de Ru ((32) pg. 604).

2. Parámetros indicadores de la degradación en la mezcla de extracción

a) + Tendencia a la formación de emulsiones

El tiempo de coalescencia de la emulsión formada por el solvente y una solución acuosa da una idea de la tendencia a formar emulsiones de determinada estabilidad. El cociente entre este tiempo de coalescencia para el solvente degradado y solvente fresco, ilustra en cierta forma la degradación producida (32) pg. 601 (4) fig. 312.

La tensión interfacial también medible refleja la misma tendencia y es aplicable para aquellos solventes de muy buena calidad con cocientes de tiempos de coalescencia cercanos a 1.

b) + Demanda de permanganato

Es una medida de la fuerza reductora del solvente. Aunque pequeñas variaciones en la cantidad de permanganato agregado parecen no ser de gran significación, todos los solventes provenientes del 1er. ciclo que parecían ser los más altamente degradados, mostraban una alta demanda (32) pg. 601 DP 772.

c) + Número Z

N° de moles de Zr retenidos en 10^9 litros de solvente; es una medida del Zr irreversiblemente extraído por el solvente en HNO_3 3M.

d) + Corriente de difusión polarográfica

Esta es una medida de la totalidad de especies reducibles a un potencial de onda media para la cual está descripta la reducción de los grupos nitro, nitrato, carbonilo y carboxilo. Este último parámetro se ha demostrado que es directamente proporcional al n° Z, y parece ser cuali y cuantitativamente más seguro que los tests a) y b) , como se puede observar en la fig. 7.

d)+ Existen asimismo innumerables métodos de análisis para compuestos cuya formación ha sido comprobada como producto de la degradación del solvente y/o diluyente que han sido detallados previamente(ver parte I pg. 26 y 27) .

3. Comportamiento del solvente a lo largo de cinco campañas en la Savannah River Plant

Todos estos parámetros pueden ser evaluados en el funcionamiento normal de una planta.

Durante las campañas correspondientes a 3 años de trabajo de la Savannah River Plant (33) (ver fig. 8), fueron introducidas una serie de modificaciones que influyen sobre el comportamiento del sistema de extracción por ej:

Adopción en el transcurso de la 3a. campaña del período de operación de 5 días en lugar de funcionamiento continuo.

Durante la 4a. campaña se modificó el lavador de solvente proveniente de la 1a. etapa de extracción, para obtener un mayor tiempo de contacto (cerca de 5 min. contra 15-20 seg. por etapa).

Cambio del diluyente en la 4a. y 5a. campaña.

Las conclusiones enunciadas por ORTH (33) que complementan las extraídas de la 1a. y 2a. campaña (32) son las siguientes:

- a) El Ru continúa acumulándose en el solvente, su factor de descontaminación disminuye correspondientemente a lo largo de la 3a. y 4a. campaña alcanzando un valor muy bajo al comienzo de la 5a. Luego, con una relativamente baja actividad en la alimentación, el factor de descontaminación aumenta para nivelarse en un valor alto al final de la campaña.
Aparentemente se alcanzó un funcionamiento estable en el que el factor de descontaminación refleja la actividad del solvente en balance con la eficiencia del proceso de lavado del mismo.-
- b) El factor de descontaminación para el Zr se deteriora cada vez más con cada ciclo durante las campañas 3a. y 4a, pero como en el caso del Ru aumenta durante la última campaña. Nuevamente se alcanza un balance entre la en-

trada de ligandos portadores de Zr y la capacidad de lavado de solvente a una actividad de alimentación baja. Así, factores de descontaminación con niveles aceptables se mantendrán indefinidamente.

- c) La nueva unidad de mezclado en el lavador fue mucho más eficiente en reducir la actividad de Zr en el solvente lavado, no solamente a través de un mayor tiempo de contacto sino con una menor formación de emulsiones.
- d) La operación durante 5 días a la semana fue considerada como más errática que la continua, pero este efecto, fue moderado al controlar cuidadosamente los pasos a seguir al comienzo y finalización de cada período de trabajo de manera de minimizar la degradación del solvente durante el almacenamiento de los días de receso.
- e) El incremento en la actividad de alimentación así como un aumento en la velocidad del proceso introducen los productos de degradación en los lavadores más rápido que lo que pueden ser eliminados. Por encima de cierto flujo incluso material que como el HDBP que son removidos fácilmente, pueden pasar a través del lavador y así hacer disminuir el FD del Zr.
- f) La eficiencia del lavado disminuye en sucesivos contactos de una misma solución de lavado con lotes frescos de solvente provenientes de los mezcladores decantadores, así también se encontró que lotes de solvente limpio eran capaces de reextraer productos de degradación de soluciones de lavado usadas.

Así, el cambio de la solución de lavado a una frecuencia determinada es de suma importancia. La solución de la 1a. etapa de lavado se cambia sobre las bases de los siguientes factores limitantes: tiempo máximo de uso, contenido de emisores y acumulados, U retenido y alcalinidad residual mínima.

A niveles de actividad γ de 10^9 cpm/ml en la solución de alimentación, el límite de emisores γ se alcanza en 2 o 3 días.

Si la solución de lavado no puede cambiarse frecuentemente el funcionamiento se deteriora con el tiempo y con el aumento de actividad a procesar.

Muchas de las observaciones anteriores son mejor ilustradas por gráficos cronológicos de los FD, niveles de Zr-Nb en el solvente lavado, y actividad en la alimentación fig. 4, 5 y 8.

El tiempo transcurrido representa lapsos de operación sostenida, el período de cierre no planificado dentro de la 3a. campaña está considerado, no así los programados para mantenimiento, lavado y programas especiales.

La "actividad normalizada" es una medida de la concentración relativa, obtenida por las actividades medidas, corregidas para un mismo tiempo de enfriamiento; la comparación para el Zr es buena pero el bajo intercambio del Ru en la solución de alimentación con el retenido por el solvente introduce algunas fluctuaciones en la gráfica, cada vez que los niveles de actividad de alimentación varían rápidamente.

Para el Zr (fig. 8 A) se aprecia la disminución de su descontaminación a lo largo de sucesivas campañas especialmente en la 4a.

Esta caída en la efectividad del proceso se debería a que las soluciones de lavado no pudieron ser cambiadas tan frecuentemente como se requería.

Para el Ru (fig. 8 D) se observa la misma tendencia que para el Zr, como fue discutido en otros trabajos (32) se produjo un período de factor de descontaminación bajo durante la 2a. campaña cuando los efluentes acuosos fueron concentrados y reciclados, procedimiento suspendido desde entonces.

La tensión interfacial (ver fig. 10) decrece a lo largo del proceso y de manera más pronunciada en las dos últimas campañas. Si bien no ha sido establecida una buena correlación entre este fenómeno y el proceso de descontaminación, una baja tensión interfacial aumentaría los tiempos de decantación de las fases especialmente en los lavadores de solvente disminuyendo la capacidad de descontaminación de este último.

La corriente de difusión polarográfica (ver fig. 9) (como test de calidad del solvente) muestra un incremento marcado durante las tres primeras campañas alcanzando valores constantes en la 4ª y 5ª.

La velocidad de crecimiento en la corriente polarográfica varía directamente con la actividad de alimentación para las dos primeras campañas.

La concentración de las especies reducibles en la mezcla en uso aumenta a lo largo del tiempo, notándose una correspondiente caída en la capacidad de descontaminación de la misma.

4. Degradación del diluyente

Orth (33) ha comparado el comportamiento de dos tipos de diluyentes como el "Adakane 12" y "Ultrasene" y se observa que los FD del Zr como el Ru se ven afectados tanto por la degradación del diluyente como del solvente.

La correlación entre la actividad retenida en el solvente lavado y los FD en el primer contactor, indican que los cambios a largo plazo en el comportamiento del proceso Purex están determinados por la estabilidad del diluyente. El cambio de "Ultrasene" por "Adakane" mejora la descontaminación en los ciclos de mayor actividad. El cambio de diluyentes hacia el uso de aquellos con mayor porcentaje de n-parafinas en su composición, mejora el funcionamiento del Proceso, así lo confirma la experiencia en las plantas de EEUU (ver tabla II).

El amplio uso de los diluyentes n-parafínicos en la mayoría de las plantas de reprocesamiento (ver tabla III), debido a su estabilidad, llevó al estudio del comportamiento de éstos en las mismas, por parte de Marston y colaboradores (38). La cromatografía gaseosa del diluyente recuperado de la mezcla de extracción usada en el proceso muestra un incremento en la longitud de cadena de los componentes n-parafínicos y una acumulación de pequeñas cantidades de compuestos no identificados, durante el período investigado. Se muestra a su vez la correlación entre los productos de degradación medidos por cromatografía gaseosa, la concentración de nitro alcanos y compuestos carbonílicos y la retención de PF por parte de la mezcla de extracción.

El análisis infrarrojo revela asimismo la presencia de compuestos tipo R-ONO, R-ONO₂ (por ejemplo butil nitritos, butil nitratos, y ésteres de butil nitrato). Resultados similares fueron reportados por Blake Davis y Schmitt (26) para Amsco 125-82 degradado y por Lane (28) y Huggard y Warner (27) para kerosene desodorizado.

Un análisis similar para diluyentes aromáticos (39) aporta datos útiles dado que estos pueden ser usados como protectores en el proceso de radiólisis del solvente o estar presentes como impurezas en la mayoría de los kerosenes o diluyentes en general.

Existen en varios laboratorios programas de búsqueda de diluyentes alternativos (27) pg. 649 y (26) pg. 635, en estos un grupo de diluyentes usados en Inglaterra, EEUU y Francia fue sometido a condiciones de hidrólisis y radiólisis lo más similar a las existentes en la planta, el grado de sensibilidad de los hidrocarburos a la degradación térmica y radiolítica encontrado, está de acuerdo con lo postulado por B.P. Denis (40):

olefinas > naftenos > isoparafinas > n-parafinas (40) (12) pg. 126

Esta distinta sensibilidad está confirmada por la retención de Zr en mezclas de TBP en distintos diluyentes sometidos a degradación radiolítica (ver fig. 11). Los diluyentes de composición química lo más definida posible como el dodecano parecen ser los más convenientes.

5. Prevención de la degradación

Si bien el uso de componentes de alto grado de pureza hace innecesario un tratamiento previo, tal es el caso del TBP, esto no se cumple para los diluyentes en general. Aunque el uso de diluyentes de composición definida es el más difundido, la presencia de impurezas sensibles a la degradación térmica y radiolítica en otros como el kerosene hace necesario su eliminación previo a su uso en planta.

Los métodos descriptos (18)(16) son dos:

1) Tratamiento con ácido sulfúrico

El tratamiento del kerosene mediante ácido sulfúrico reduce apreciablemente el número de sitios susceptibles de ataque por ácido nítrico por las siguientes vías:

- a) Remoción de insaturaciones
- b) Isomerización de cadenas laterales en parafinas y naftenos hacia estructuras más estables

Luego del tratamiento con "oleum" generalmente llevado a cabo en las destilerías, la estabilidad del kerosene puede ser aumentada dos veces si se lo lava con ácido sulfúrico, ver fig.12. Debe tenerse en cuenta que un exceso en este tratamiento ácido puede llevar a un ataque del sulfúrico sobre otros componentes del diluyente produciéndose compuestos de tipo mercaptano con alta capacidad de retención de metales.

2) Destilación por arrastre con vapor

Mientras la destilación directa tiene poco efecto sobre la composición y estabilidad del kerosene decolorado o desodorizado (KD) la destilación con vapor produce mejores resultados (26) pag.623.

A presión atmosférica un 25% del volumen de KD permanece como no volátil en el vapor y este residuo ha demostrado tener una estabilidad cinco veces menor que el diluyente original al ser expuesto al ácido nítrico. En la fracción volátil el primer 10% del volumen es tres veces más estable que el material por destilar y la estabilidad decrece con el progreso de la destilación.

Este método es probablemente el más simple y barato para mejorar la calidad del kerosene, pero el rendimiento del material tratado es bajo y tiene un punto de ignición (flash) ligeramente menor que el material original.

6. Procesos de lavado de la mezcla de extracción

Diversos métodos de lavado para los productos de degradación de la mezcla de extracción han sido probados a escala de laboratorio e industrial. Estos varían desde simples lavados con agua primero, seguido con 0,1 N HNO_3 2,5% Na_2CO_3 y 0,8% NaOH hasta el uso de soluciones más elaboradas como 3% NH_2OH . $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ seguido de 2,5% NaOH o 0,1N KMnO_4 seguido de 2,5% Na_2CO_3 . ORTH y OLGOTT (32) evalúan la efectividad de cada uno de estos métodos en la descontaminación de Ru como así también la influencia de variables como temperatura, tiempo de contacto de las fases, etc.

Métodos adicionales como el lavado de Nitrato de hidrazina ácido sulfúrico, sulfamato ferroso, ácido nítrico, y las distintas combinaciones de los mismos son descriptas por Isaac((6) pg.17 a 30) y T.V. Healy (20).

Muchos de estos procesos de lavado demuestran tener una alta capacidad en la descontaminación de Zr-Nb y de aquellos productos de degradación responsables de su retención (IDBP, H_2MBP y en general productos derivados de la degradación del solvente). Sin embargo si se miden los factores de descontaminación de ligandos en los lavadores (ver tabla IV) se observa que es bastante bajo lo que equivale a un reciclado de los mismos con la consiguiente retención de PF y agravamiento de la radiólisis. Estos compuestos resistentes al lavado alcalino serían derivados del diluyente degradado durante el proceso en condiciones normales de operación o del solvente cuando se trabaja a altas dosis de irradiación (25).

Esta degradación impone un tratamiento especial de la mezcla de extracción con métodos de lavado particulares. Descriptos por Blake, Davis, y Schmitt (26), Lane (28), T.V.Healy y Pilbeam (30) T.V.Healy (20) y Koch, Baumgartner Goldecker, Ochsenfeld y Schmieder (41) estos métodos varían desde el lavado con etanolamina hasta el más reciente publicado por los últimos autores consistente en una ruptura oxidativa mediante el pasaje a través de una columna de $\text{PbO}_2\text{-SiO}_2$.

En la tabla V se enumeran los métodos de lavado empleados hasta 1967 en las principales plantas de reprocesamiento según un informe de A.Naylor (12).

A P E N D I C E

PARTE II

Zr mg/l (FASE ORG.)

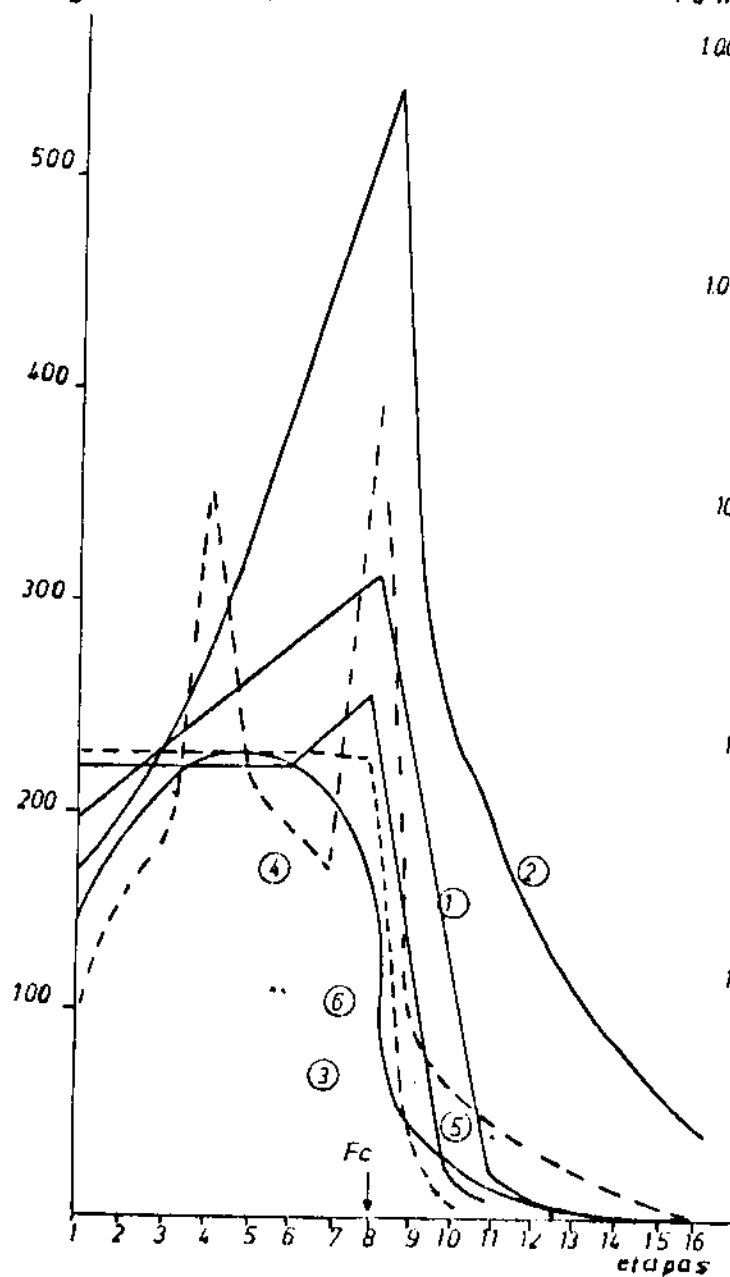


FIG - 1 EXTRACCION DE Zr EN FASE ORGANICA

Pu mg/l (FASE ORG.)

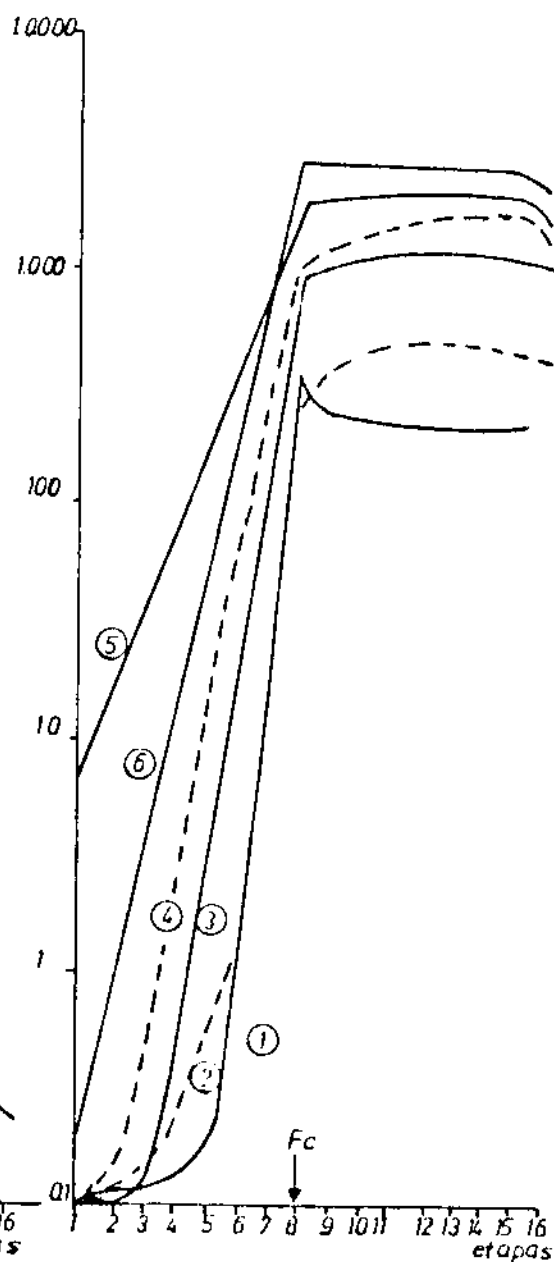


FIG-2 EXTRACCION DE Pu EN FASE ORGANICA

- ① NORMAL O STANDARD
- ② " + 300 mg/l HDBP
- ③ " + 10^{-3} MF⁻
- ④ " + 300mg/l HDBP + 300 mg/l HMBP, 10^{-2} M F⁻
- ⑤ " + " + " , $2 \cdot 10^{-2}$ M F⁻
- ⑥ " + " + " , " +

+ 0.05 M Al⁺³ inyectada en la etapa 6.

cita ⑮

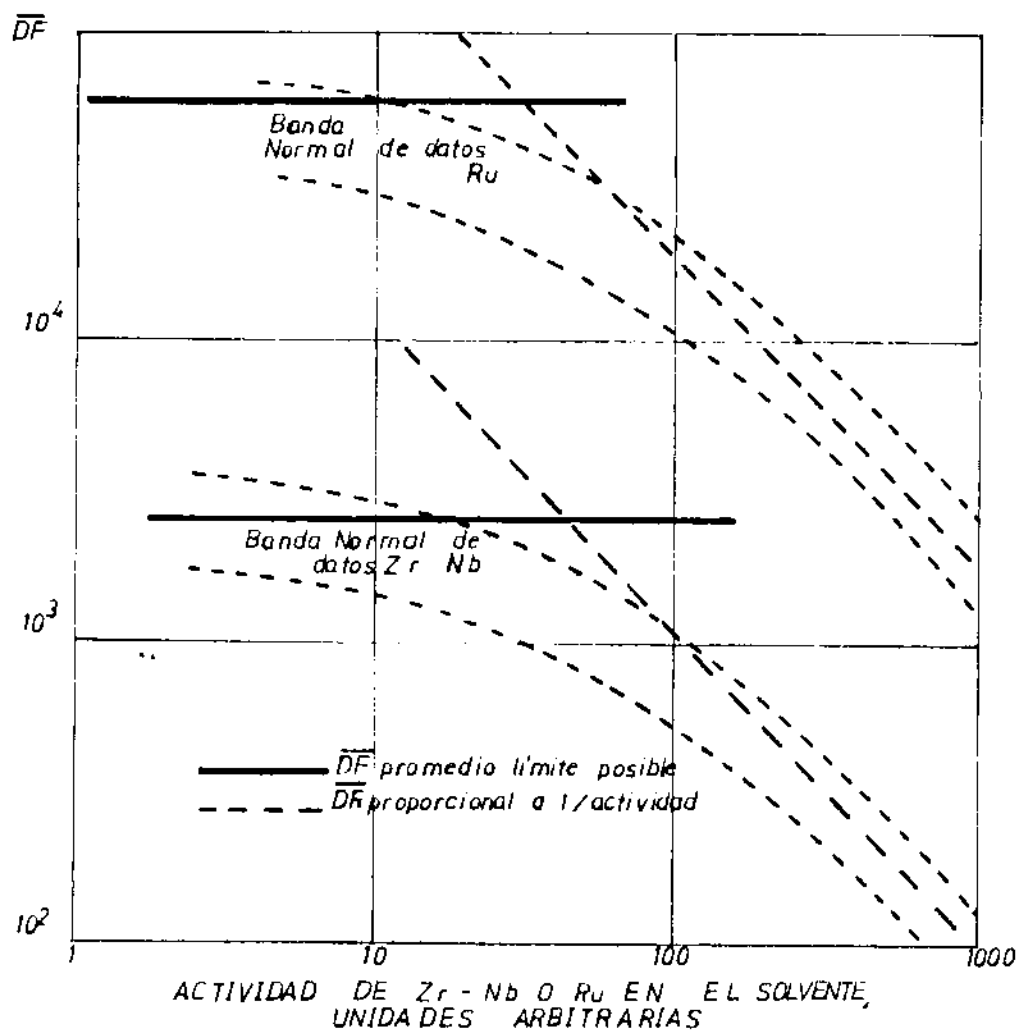
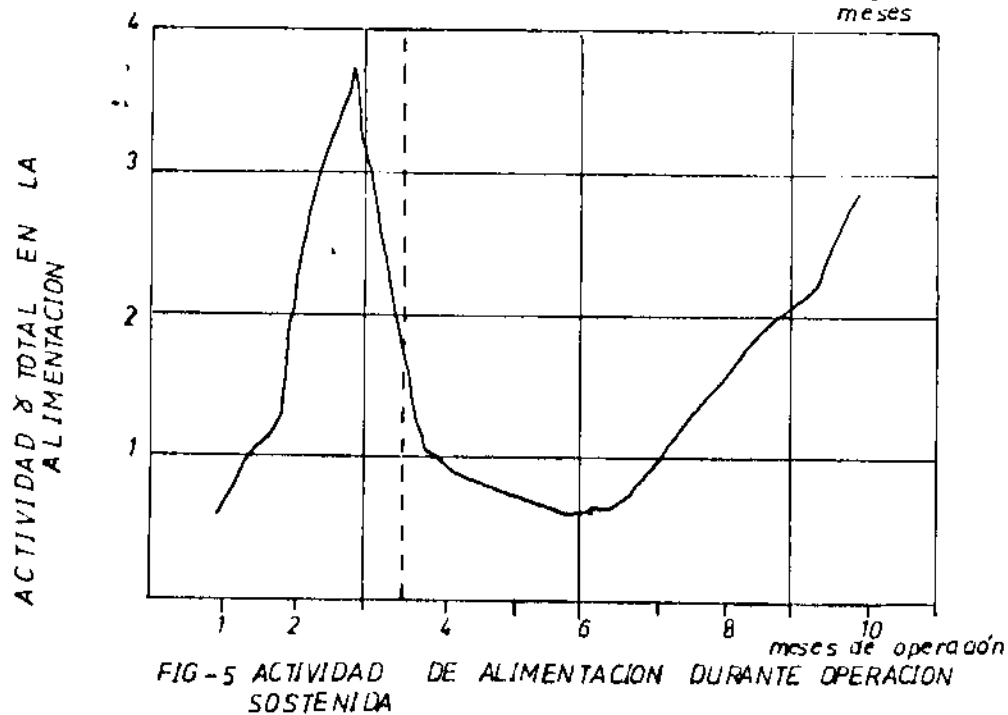
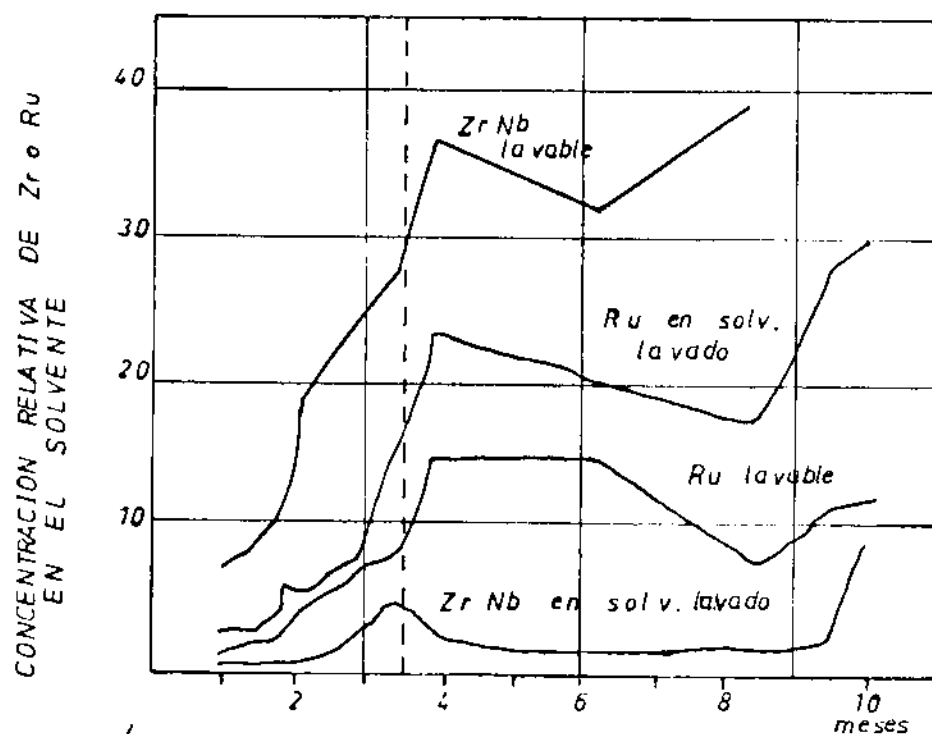


FIG-3-Variación de los factores de descontaminación para los PF en función de la actividad del líquido de alimentación

FIG-4 ACTIVIDAD DE Zr-Nb LAVABLE O RETENIDO POR EL SOLVENTE LUEGO DE LA REEXTRACCION CON HNO_3 05N



SECCION EXTRACCION

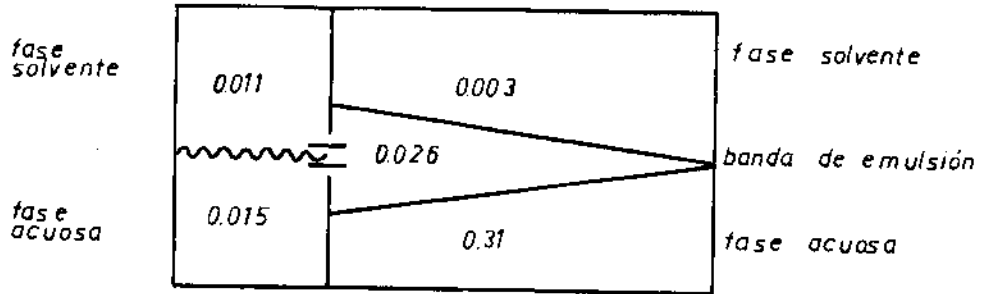


FIG- 6- Distribución de la dosis en cada ciclo en Wh/l

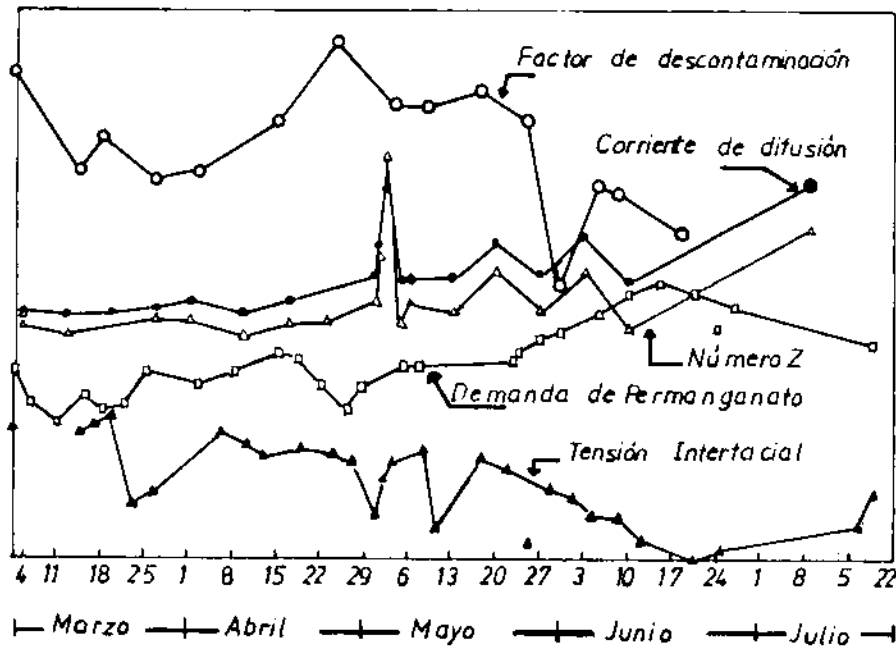
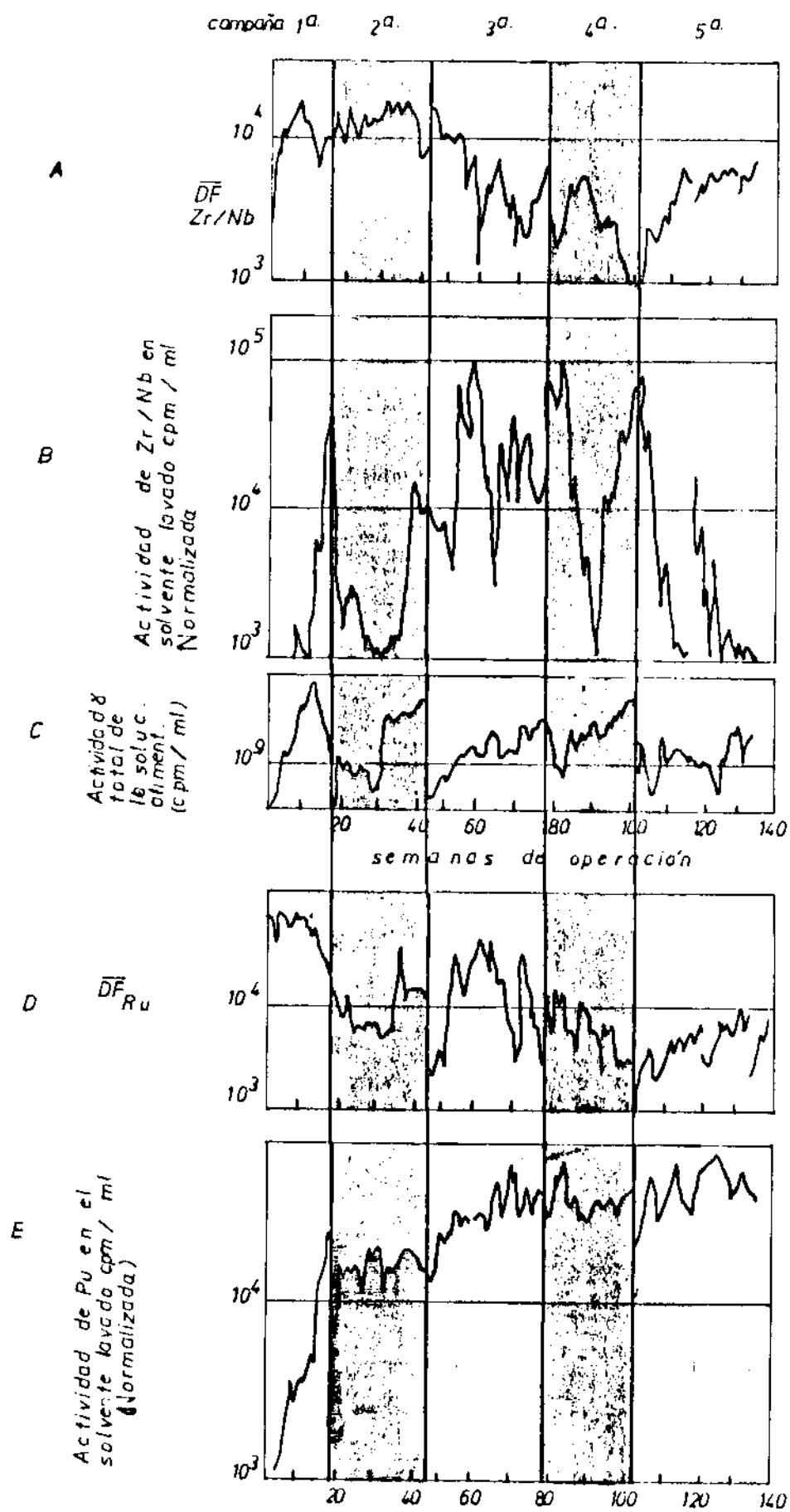


FIG- 7

COMPARACION DE PRUEBAS DE PLANTA
PARA CALIDAD DE SOLVENTE

FIG-8 DATOS DE 5 CAMPAÑAS DE OPERACION
EN LA SAVANNAH RIVER PLANT



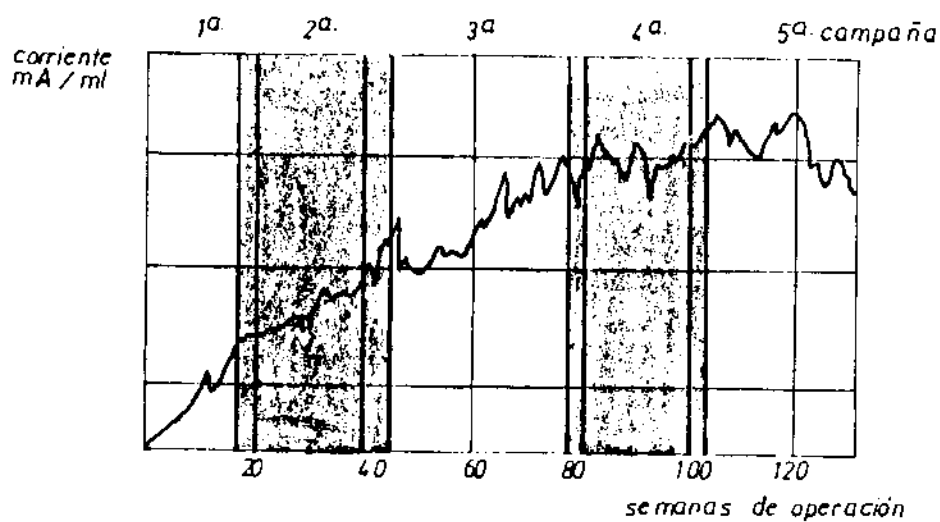
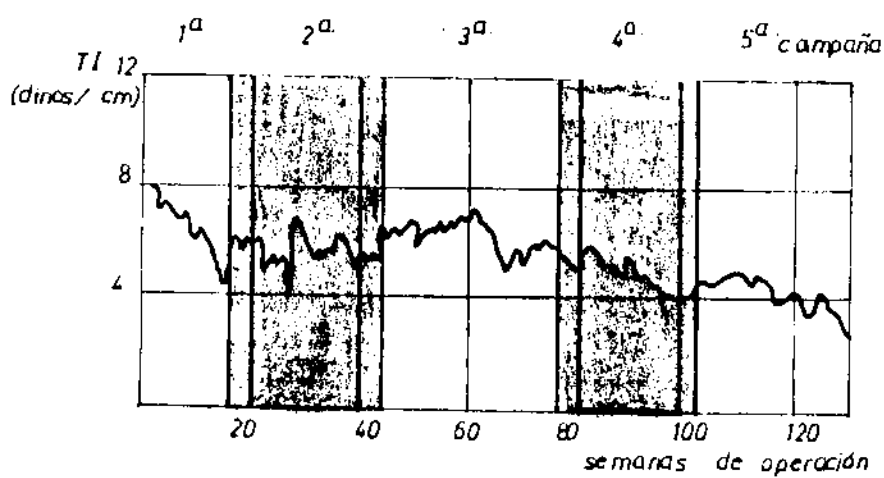


FIG-9 CORRIENTE PDLA RO GRAFICA DEL
SOLVENTE DEL 1er CICLO



(*) TI (Solvente fresco = 10)
FIG-10 TENSION INTERFACIAL DEL SOLVENTE
DEL 1er. CICLO

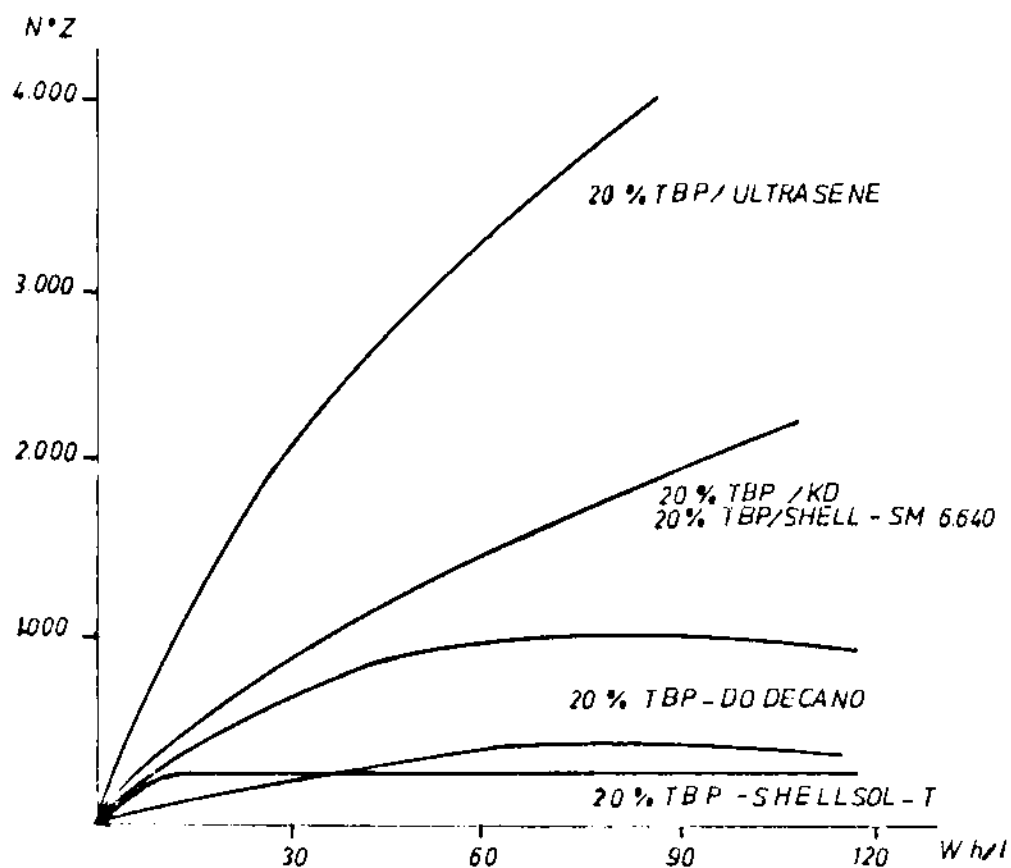


FIG-11 DEGRADACION RADIOLITICA DE TBP EN
DISTINTOS DILUYENTES

Solvente reciclado sin lavado alcalino

Alimentación $U_{300g/l}$, $10^{-2} M HNO_2$

$3M HNO_3$

Fuente de irradiación 7 Curies ^{90}Sr

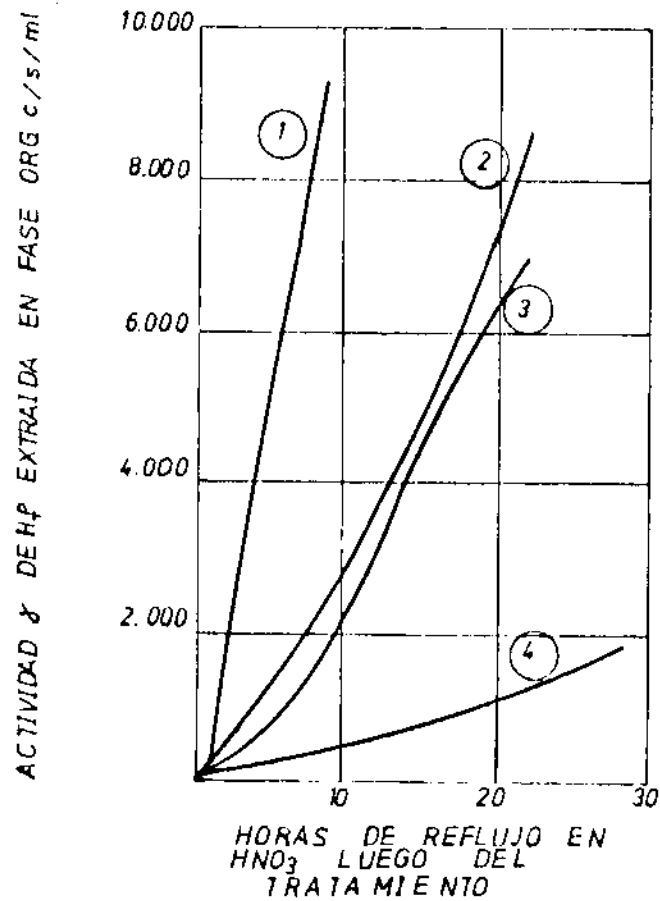


FIG-12 Lavado ácido previo del ASMCO 125-82
cita (26) pag. 633

- 1- Sin lavado ácido (H_2SO_4)
- 2- Lavado c/ 95.8 % H_2SO_4 (T. Amb.)
- 3- Lavado c/ 98 % H_2SO_4 (T. Amb.)
- 4- Lavado c/ 100 % H_2SO_4 (T. Amb.)
 105 % H_2SO_4 "
 o 95 % H_2SO_4 (50°C)
 ebullición c/ 2M HNO_3
 y luego lavado c/ 95.8 % H_2SO_4

TABLA I

FASE	% HDBP FORMADO		
	MEZCLADOR	BANDA DE EMULSION	DECANTADOR
SOLVENTE	6	16	10
ACUOSA	2	6	50

Formación correspondiente de HDBP por fase - cita (12)

Tabla II. Cambio de diluyente en los procesos Purex en EE.UU.

Planta	Diluyente	Composición del diluyente			
		n-parafinas	150-parafinas (cadena rami- ficada)	naftenos (compues- tos cícli- cos)	aromáti- cos
Hanford	Shell E-2342	5 - 10	20 - 35	60 - 70	0.1
	Soltrol 170	> 90	< 10	Desprec.	bajo
	n-parafinas	95 - 98	1 - 5	Desprec.	<0.1
Savannah River	Ultrasene	40	25	32	3
	Adakane 12	99	-	Desprec.	0.1
	n-parafinas	95 - 98	1 - 5	Desprec.	<0.1

Tabla III. Diluyentes actualmente usados en los Procesos tipo Purex

Planta	Diluyente	Composición del diluyente			
		n-parafinas	iso-parafinas (cadenas rami- ficadas)	Naftenos (comp.cíclicos)	Aromáticos
Eurochemic Bélgica	tetramero de propile no Hidroge nado(H.P.T)	Despreciable	100	Despr.	-
Marcoule Francia	H.P.T.	Despr.	100	Despr.	-
Cap.La Hague	H.P.T.	Despr.	100	Despr.	-
Windscale Gran Bretaña	Kerosene (KD)	60	10	30	1
Hanford USA	n-parafinas	95-98	1-5	Despr.	< 0.1
Savannah River USA	n-parafinas	95-98	1-5	Despr.	< 0.1
N.F.S. USA	Kerosene (KD)	60	10	30	1

Tabla IV

(Cita (27) pg.648)

Procedimiento de lavado para solventes degradados. Resumen de trabajos de laboratorio

Condiciones	FD _{Zr}	FD _{ligandos Zr}	Comentarios
0.1 M Na ₂ CO ₃	10	2	Varía con el grado de degradación
0.1 M Na OH	10	2	" " " " " "
1.0 M Na ₂ CO ₃	13	2	" " " " " "
1.0 M Na OH	15	3	" " " " " "
0.23 M K MnO ₄ en 0.25 M Na ₂ CO ₃	>100	10 - 15	Eficiente a distintos niveles de degradación. El MnO ₂ permanece
100% Etanolamina en 0.1 M OH Na	>100	20 - 40	Eficiente a distintos niveles de degradación. Tendencia a formar emulsiones. Pérdida de TBP Caro.
10% Etanolamina	20	4	
0.1 M FNa en 0.1M HNO ₃	>100	1	Remoción completa de Zr
Destilación al vacío	>1000	3	Concentrados alquitranosos residuales tienden a descomponerse. FD de los ligandos dependen de la temperatura de destilación.
Destilación Flash	>1000	hasta 40	FD para ligandos depende de la temperatura de operación y el porcentaje de residuos.

Tabla V. Técnica de lavado de solventes muy activos usados en el Proceso Purex . cita (12)

Planta	1	2	3	4	5
Eurochemic Bélgica	Filtración	0.25M Na ₂ CO ₃ en mezcladores decantadores.	Filtración	-	-
Marcoule Francia	0.5 M Na ₂ CO ₃ en el último mezclador del contactor de reextracción.	Filtración a través de acero inoxidable aglomerado 10-20 u.	0.5 M Na ₂ CO ₃ en columnas (60°C).	1 M HNO ₃ en columnas (25°C)	Filtración a través de acero inoxidable aglomerado 8 µ.
Cap Le Hague Francia	Na ₂ CO ₃ (70°C)	NaOH	Na ₂ CO ₃	Filtración	1 M HNO ₃ en mezcladores decantadores.
Windscale Gran Bretaña	0.01 M HNO ₃ en un mezclador decantador de 4 etapas 25°C.	0.1 M Na ₂ CO ₃ en un contactor Holley-Mott 60°C.	0.1 M NaOH en un mezclador decantador de 4 etapas (60°C)	0.01 M HNO ₃ en un mezclador decantador de 2 etapas (25°C) .	-
Hanford U.S.	0.23 M Na ₂ CO ₃ +0.05M K MnO ₄ en un contactor especial (55°C)	0.32M HNO ₃ en una columna pulsante (50°C)	0.24M Na ₂ CO ₃ en un tubo mix- contactor (55°C)	-	-
Savannah River U.S.	0.24 M Na ₂ CO ₃ en un turbo Mix- contactor (55°C).	ácido diluido en un turbo Mix- contactor (25°C)	0.38 M NaOH en un tubo Mix- contactor (55°C)	Filtración a través de un lecho de fibra de vidrio.	-
N.F.S. U.S.	0.2 M Na ₂ CO ₃ en una columna	0.2 M Na ₂ CO ₃ en un mezclador decantador de dos etapas	0.01 M HNO ₃ en una columna	-	-

BIBLIOGRAFIA

- (1) L.L. BURGER - The Decomposition Reactions of Tributyl Phosphates and its Diluents.
Progress in Nuclear Research - 1958 - PNE III - 2.
- (2) L.L. BURGER L.L.; Mc CLANAHAN E.D. - Ind. Eng. Chem. 50, 2, 123. Tributyl Phosphate and its diluent systems (1958)
- (3) T. RIGG and W. WILD - Radiation effects in Solvents extraction Processes
Progress in Nuclear Research (1958) PNE III - 2.
- (4) L. SALOMON; E. LOPEZ MICHERO - Estabilidad de los sistemas HNO_3 - TBP diluyente ETR - 203 (1967).
- (5) WAGNER; KINDERMAN; TOWLE - Ind. Eng. Chem. 51, 45 (1959).
- (6) Michael ISAAC - Le phosphate de tri-n-butyle dans l'extraction du Plutonium Radiolyse et Recyclage du Solvant R-CEA N°2349 (1963).
- (7) CLAY; WITORT - Radio Chem. Radioanalytical, letters 19/2/101-107 (1974).
- (8) WILKINSON-WILLIAMS The Radiolysis of tri-n-alkil phosphates AERE-R-3528 (1960).
- (9) L.STIEGLITZ-W. OCHSENFELD-H. SCHMIEDER Der Einflub der Radiolyse von tributylphosphat anf die Plutoniumansbete in Purexprozeb bei hohem Plutoniumgehalt KFK 691.
- (10) Hardy, C.J.; Scargill, D. Studies on mono and di butyl phosphoric acid III, the extraccion of Zr from nitrate solution by di-n-butyl phosphoric acid - J.Inorg.Chem. 17; 337 (1961).
- (11) H.T.HAHN and E.M.VANDER WALL, TBP Decomposition Product Behavior in Post-Extractive Operations Nucl.Sci Eng.17, 613 (1963).

- (12) A. NAYLOR-TBP - Extraction Systems Fission product chemistry in relation to TBP process KR 126 pag. 101.
- (13) J.M. FLETCHER; BROWN J.G.M.; GARDNER E.R.; HARDY C.J.; WAIN A.G.; WOOD HEAD J.L. - J. Inorg. N. Chem. 12, 154, (1959)
- (14) WALLACE R.M. - The Composition of some nitrato nitrosyl Ruthenium complexes J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 183, (1961).
- (15) E.V. BARELKO and I.P. SOLYANINA - Soviet Atomic Energy Vol. 35 N°4 - oct. 1973.
- (16) ISHARA, AEC, TR, 5071 (1962).
- (17) WALLACE - Nucl. Sci. Eng. 19, 296, (1964).
- (18) P. FAUGERAS ; X. TALMONT - Proceedings of the fifth International Conference on Solvent Extraction Chemistry (ICSEC) Jerusalem, Israel (1968) Pag. 411.
- (19) E.M. KINDERMAN and A.H. SAMUEL - Radiation Stability of organic liquids (1963) SRIA-101.
- (20) T.V. HEALY - Proc. Symp. Vienna 1976 AEA-NAA (OECD) PAG. 201.
- (21) J. CANVA ; M. PAGES - Bull Soc. Chimique de France N°5, 909, (1964).
- (22) J. CANVA; M. PAGES - Effects de protection et de sensibilisation dans la descomposition radiolytique du phosphate du tributyl. Radiochimica Acta, 4, 2, 61 (1965).
- (23) Z. NOWAK; R.KJEZLER; M. NOWAK; A. ROCHON - The Radiolysis of TBP-diluent- HNO_3 systems NUKLEONIKA XVIII NR 2/73.
- (24) Z. NOWAK - The Radiolysis of TBP-diluent- HNO_3 systems NUKLEONIKA XVI NR 3-4/71 133 (1971).
- (25) R. BECKER and L. STIEGLITZ German Rep KFK 1373 (1974).

- (26) C.A. BLAKE; W. DAVIS; J.M. SCHMIDT - Properties of degraded TBP-AMSCO Solutions and Alternative Extractant - diluent systems Nucl Sci Eng 17, 626, (1963).
- (27) A.J. HUGGARD and B.F. WARNER - Investigations to Determine the Extent of Degradation of TBP/Odoleless Kerosene Solvent in the New Separation Plant Wind Scale Nucl Sci Eng 17, 638, (1963).
- (28) E.S. LANE - Performance and Degradation of diluent for TBP and the Clean up of Degraded Solvent Nucl Sci Eng 17, 620, (1963).
- (29) T. ISHIHARA and K. OHWADA - Chemical Degradation of Kerosene diluent with nitric acid J. Nucl Sci and Technology 3(1), 20 1966.
- (30) T.V. HEALY and A. PILBEAM - Metal Retention by Hydroxamic acids in Irradiated TBP solutions Proceedings Intern Solvent Extraction Conference 1974 Proc INSEC PP 57.
- (31) CHAN-SHINN-SU and JIH-TZONG WANG - Nuclear Sci Journal 11, 2, 100 (1974)
- (32) D.A. ORTH and T.OLCOTT - Purex Process Performance versus solvent exposure and treatment Nuclear Sci Eng 17-593 - 612 (1963).
- (33) D.A. ORTH - Performance Of 3% and 30% TBP Processes Solvent extraction chemistry of metals. MACMILLAN, (1965).
- (34) C.S. SCHLEA and A.S. JENNINGS - Behavior of Actinides and Fission Products in Tri-n-butyl Phosphate and in Di-2-amyl-2-butylphosphonate Solvent extraction. Processes using short-residence Contactors. Solvent Extraction chemistry of Metals MACMILLAN, (1965).
- (35) J.G. BURR - The Radiolysis of tributyl Phosphate Radiation Research 8, 214-221 (1958).
- (36) J.KENNEDY; J.W.A. PECKETT and J.M. FLETCHER - The influence of high radiation levels on the retention of Ruthenium in Processing Solvents, Solvent Extraction Chemistry of Metals, MACMILLAN (1965).
- (37) Franz BAUMGARTNER - The Purex Process of the reprocessing of nuclear fuels

with high Pu content and high burn-up. Kerntechnik 18 (6) 237-288 (1976).

- (38) A.L. MARSTON - D.L. WEST and R.N. WILHITE - Selection cost and performance of n-Paraffin Diluents. Solvent Extraction Chemistry of Metals MACMILLAN (1965).
- (39) F. BARONCELLI and G. GROSSI - Chemical Degradation of aromatic Diluents Exposed to Nitric Acid Attack. Solvent Extraction Chemistry of Metals. Mac Millan 1965.-
- (40) B.P. DENIS - Radiolytical and Chemical Stability of Pure Hydro carbons DP 557 (1961).
- (41) G. KOCH; F. Baumgartner, H. Goldacker, W. Ochsenfeld, H. Schmieder - A solvent Extraction Flowsheet for a large scale LWR Fuel Reprocessing Plant KFK 2557 Sep 1977.

EVALUACION DEL EFECTO DE RADIOLISIS SOBRE LA FASE ORGANICA
EN EL PROCESO PUREX - PARTE III - CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

POR J.G.Tezon - E.A.Rojo y M.A.Molinari

Div.Fisicoquímica

EVALUACION DEL EFECTO DE RADIOLISIS EN LA FASE ORGANICA EN EL PROCESO PUREX -

PARTE III - CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Del análisis de la información resumida en las partes I y II de este Informe, se desprenden las siguientes conclusiones generales:

1) La radiólisis del TBP produce los mismos productos, (HDBP y H_2MBP) que aparecen por degradación hidrolítica en ausencia de radiación.

2) El rendimiento de estos productos de radiólisis de TBP depende de las condiciones del proceso. Cálculos preliminares indican, sin embargo, que su concentración se mantendrá en valores bajos, solo algo superiores a los obtenidos en ausencia de radiación.

3) Los productos de degradación del TBP causan una baja eficiencia de re-extracción de U y Pu y retención de P.F. (valores altos de Z), así como formación de precipitados y emulsiones.

La magnitud de estos fenómenos depende de las condiciones del proceso, incluyendo el diluyente, HNO_3 , radiación, etc.

4) Los productos de degradación del TBP se eliminan o reducen por lavado alcalino u otros tratamientos conocidos. Por lo tanto, la radiólisis del TBP puede ser neutralizada o controlada como parte del proceso.

5) El diluyente que acompaña al TBP en la fase orgánica, sufre una degradación por radiólisis que no se observa en condiciones químicas similares en ausencia de radiación, aunque esta degradación puede ser simulada con un tratamiento oxidativo más enérgico.

6) El rendimiento de productos de radiólisis del diluyente depende en primer lugar de la composición del mismo y también de las condiciones del proceso.

7) Los productos de degradación del diluyente dan lugar igualmente a

variaciones en los parámetros de extracción de U, Pu y PF, afectando los perfiles de extracción, etapas del contactor, etc.

8) Las distintas posibilidades de tratamiento conocidas no permiten reducir en el grado requerido la concentración de productos de degradación del diluyente.

RECOMENDACIONES

1) En lo referente a la eliminación de los productos de degradación del TBP, será conveniente optimizar el proceso de lavado, mediante la determinación de índices y parámetros específicos, durante la operación del proceso.

2) Debido a la variedad y diferencia de composición de los posibles diluyentes a usarse, el punto más importante será la elección del mismo, así como el estudio de tratamientos previos y la fijación de especificaciones a cumplir.

3) Además de la aplicación de las normas ya fijadas, la evaluación de los parámetros de control de los dos puntos arriba citados, debería hacerse mediante el estudio de:

- Índices de retención de Zr (número 2)
- Especies reductoras por polarografía
- Análisis por cromatografía gaseosa del diluyente