



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

GOVERNO DO BRASIL

LAVAGEM CONTÍNUA DO SOLVENTE UTILIZADO NOS PROCESSOS
DE SEPARAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO

Maria Augusta GONÇALVES, Harko Tamura MATSUDA, Sérgio FORBICINI,
José Adroaldo de ARAUJO e Bertha Fioh de ARAUJO

IPEN - Pub-357 .

NOVEMBRO/1991

SÃO PAULO

**LAVAGEM CONTÍNUA DO SOLVENTE UTILIZADO NOS PROCESSOS
DE SEPARAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

**Maria Augusta GONÇALVES, Harko Tamura MATSUDA, Sérgio FORBICINI, José Adroaldo de ARAÚJO
e Bertha Fioh de ARAUJO**

DEPARTAMENTO DO CICLO COMBUSTÍVEL

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.30

B16.20

ORGANIC SOLVENTS

DECONTAMINATION

RADIOLYSIS

TBP

REPROCESSING

IPEN - Doc - 4085

Aprovado para publicação em 05/08/91

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

LAVAGEM CONTÍNUA DO SOLVENTE UTILIZADO NOS PROCESSOS
DE SEPARAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO*

Maria Augusta GONÇALVES, Harko Tamura MATSUDA, Sérgio
FORBICINI, José Adroaldo de ARAUJO, Bertha Floh de
ARAUJO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

A fase orgânica (TBP/dodecano) utilizada nos processos de separação para recuperação de actínídeos de materiais irradiados, frequentemente, sofre hidrólise ácida e radiólise. Portanto, é necessário que haja uma fase de lavagem desse solvente para a retirada dos produtos de degradação, traços de actínídeos e produtos de fissão. Neste trabalho estabeleceu-se um procedimento contínuo para a lavagem do solvente, de modo a elevar o rendimento do processo global de separação. Para tanto, utilizou-se um contactor contínuo de 4 estágios. Pela eficiência do contactor pode-se fazer uma comparação entre a lavagem contínuo e descontínuo, assim como verificar as eficiências de lavagem das misturas Na_2CO_3 5%/HNO₃ 1M e $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}/(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$.

(*) Trabalho apresentado no XXVI Congresso Brasileiro de Química, realizado de 06 a 11 de outubro de 1985, em Fortaleza, Brasil.

CONTINUOUS SOLVENT CLEANUP IN LIQUID-LIQUID SEPARATION
PROCESSES*

Maria Augusta GONÇALVES, Harko Tamura MATSUDA, Sérgio
FORBICINI, José Adroaldo de ARAUJO, Bertha Floh de
ARAUJO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

ABSTRACT

In the separation processes for actinides recovery the hydrolytic and radiolytic processes causes a deterioration of the organic phase (TBP/dodecane). So, an integral part of the process must be a solvent scrubbing step for removal of these degradation products, actinides traces and fission products activity. This work deals with a continuous procedure for solvent scrubbing. A four-stage continuous contactor is used for increasing the scrubbing efficiency. Continuous and discontinuous scrubbing efficiencies are compared and Na_2CO_3 5%/HNO₃ 1M and $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}/(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ mixtures are studied as scrubbing agents.

(*) Paper presented at XXVI Congresso Brasileiro de Química, held in Fortaleza, Brazil, October 06-11, 1985.

I - INTRODUÇÃO

A técnica de extração por solventes é atualmente, a mais empregada na recuperação e purificação de actínídeos, utilizando como agente extrator o fosfato tri-n-butila (TBP), diluído em n-dodecano^(1,2).

O solvente usado, devido à presença da radiação e às reações de hidrólise, sofre degradação dando origem ao ácido dibutilfosfórico (HDBP), ácido monobutilfosfórico (H_2MBP) e ácido fosfórico (H_3PO_4). O diluente também se degrada formando ácidos carboxílicos de cadeia longa, ésteres, cetonas e outros compostos que não são removidos por lavagem alcalina e que prejudicam a qualidade do solvente a longo prazo^(3,4,5).

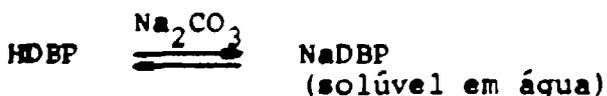
Os produtos de degradação se acumulam na fase orgânica e causam problemas no processo de extração, tais como:

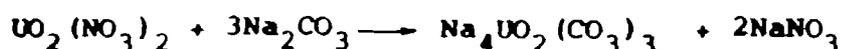
- diminuição dos fatores de descontaminação, causada pela retenção dos produtos de fissão na fase orgânica;
- perda de actínídeos para as correntes de rejeito;
- formação de precipitados que prejudicam a hidrodinâmica nos contactores e acumulam altos níveis de atividade.

O tratamento do solvente tem por objetivo a descontaminação do solvente utilizado de:

- produtos de degradação do TBP;
- traços de actínídeos;
- atividade dos produtos de fissão.

O tratamento mais utilizado para a lavagem do solvente é a lavagem com Na_2CO_3 . A descontaminação em HDBP e U é realizada por meio das seguintes reações⁽⁴⁾:





Outros compostos utilizados para a lavagem aquosa são carbonato de hidrazina e oxalato de hidrazina. Estes métodos apresentam a vantagem de reduzir o volume de rejeitos pois a hidrazina, após sua utilização, pode ser destruída eletroliticamente ou por reação com HNO_2 :



Existem também métodos de tratamento do solvente que utilizam adsorventes sólidos como resinas macro-reticulares e PbO_2 em sílica gel ou sílica gel tratada com uma base forte, a qual lhe confere uma camada adsorvedora fortemente básica (6).

No presente trabalho faz-se a lavagem alcalina e propõe-se a utilização de um contactor contínuo de 4 estágios para o tratamento do solvente. Compara-se a eficiência de lavagem contínua com a da lavagem em batelada.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Reagentes

- fosfato de tri-n-butila (TBP) comercial. Procedência : Alemanha Ocidental
- n-dodecano comercial. Procedência: Alemanha Ocidental. A composição aproximada, determinada por cromatografia gasosa, foi a seguinte:

$$C_{11} : 4,94\%$$

$$C_{12} : 46,6\%$$

C_{13} : 35,84%

C_{14} : 12,06%

outros : 0,49%

- urânio natural nuclearmente puro, sob a forma de UO_2 . Procedência: Departamento Nacional de Metalurgia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP.

II.2. Equipamentos

- funis cilíndricos com agitação mecânica proporcionada por hastes de agitação em vidro com pás de teflon. Motor marca Janke & Kunkel, Alemanha Ocidental
- contactor de lucite com 4 estágios de mistura (1 estágio com 7,7cm³ de volume e 3 estágios com volumes de 37,7cm³) e 4 estágios de decantação (com volumes de 37,7cm³) da Sonal, França. Motor marca Diacti, Brasil
- bomba multi-dosadora de pistão com acionamento para 5 soluções, marca Milan, Brasil
- buretas medidoras de vazão da Vidrolex, Brasil.

II.2.1. Princípio de funcionamento do misturador-decantador

- introduz-se o solvente na câmara de mistura de menor diâmetro. A fase orgânica percorre os 4 estágios de mistura e os 4 estágios de decantação
- a alimentação das soluções aquosas de lavagem ocorre em todas as câmaras de mistura
- a saída das soluções aquosas se efetua em todas as câmaras de decantação
- a capacidade do modelo utilizado recomendada pelo fabricante

cante é de 400cm³/h para a fase orgânica.

O esquema do misturador-decantador de lavagem do solvente encontra-se na Figura 1.

II.3. Experimentos de Lavagem em Operação Contínua

Efetuaran-se experimentos para verificar:

- a eficiência de lavagem do contactor em termos de HDBP, actínídeos e atividade dos produtos de fissão, utilizando-se Na₂CO₃ 5% como agente de lavagem. Os resultados desses experimentos são comparados com os dados das lavagens em batelada, que também foram realizadas com Na₂CO₃ 5%
- o intervalo de vazões orgânicas e aquosas no qual o misturador-decantador mantém o equilíbrio dinâmico.

Para a vazão da fase orgânica partiu-se da vazão de 400mL/h e procurou-se verificar se o contactor mantinha o equilíbrio dinâmico acima desta vazão.

A relação de fases adotada (alimentação aquosa de Na₂CO₃ em cada câmara : alimentação orgânica) variou de 1/15 a 1/30.

Nos experimentos em que não houve descontaminação satisfatória, aumentou-se a vazão das alimentações aquosas.

Em todos os experimentos introduziu-se HNO₃ 1M no último estágio de lavagem com vazão igual à vazão aquosa de Na₂CO₃ em cada alimentação, para restabelecer a acidez original.

II.3.1. Preparação das soluções orgânicas

Estas foram preparadas diluindo-se o TBP em n-dodecano na proporção volumétrica TBP 30%/dodecano. Tiveram as seguintes procedências:

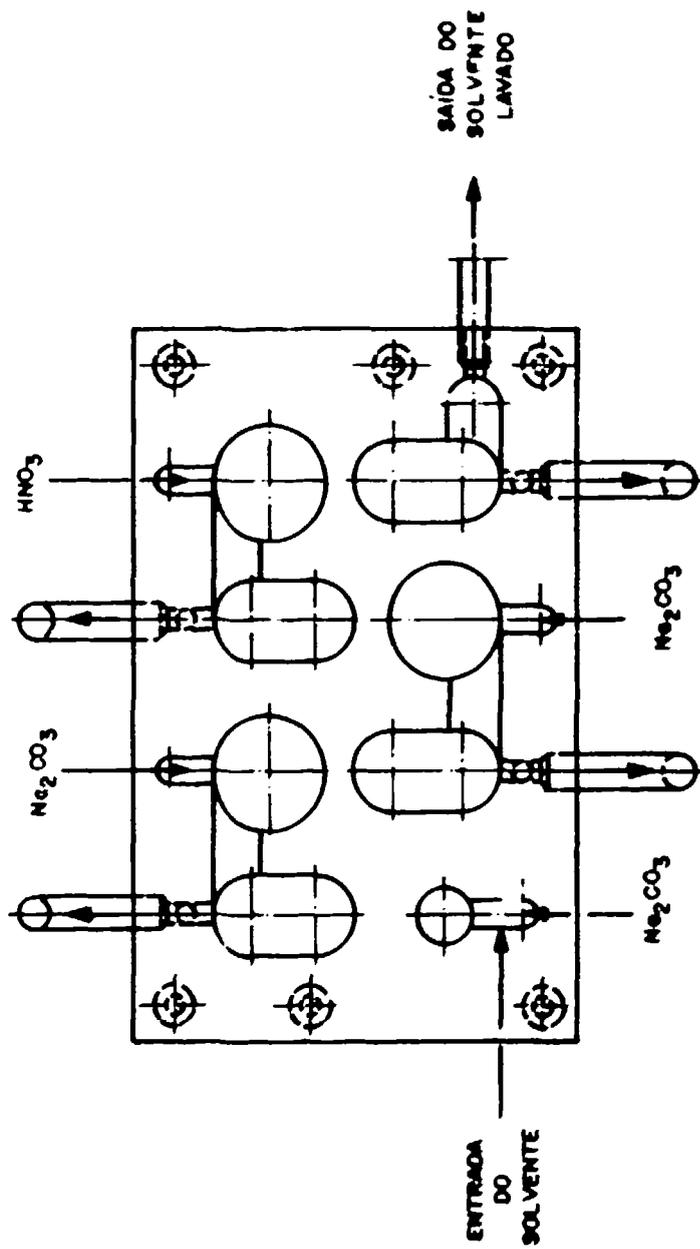


FIGURA 1 - MISTURADOR DECANTADOR PARA LAVAGEM DO SOLVENTE

A) TBP 30%/dodecano diretamente das embalagens dos fornecedores.

As análises por cromatografia gasosa do TBP 30%/ dodecano proveniente dos recipientes de armazenamento indicaram a presença de 30 a 90 ppm de HDBP, o que determinou a necessidade de lavar o solvente antes de sua utilização.

B) TBP 30%/dodecano previamente lavado com Na_2CO_3 e irradiado em bomba de ^{60}Co durante 6:20h sob uma dose de 223 Krad, equivalente à dose recebida pelo solvente no M.D. HA, para um combustível com um burn-up de 30000 MWD/t, com 1 ano de resfriamento⁽⁴⁾. (Ver Tabela I).

Tabela I - [HDBP] no TBP irradiado*

[HDBP] antes da irradiação (ppm)	[HDBP] após a irradiação (ppm)
5,53	40,18
7,96	43,41
7,96	43,41
7,96	37,86
7,96	41,58
7,96	36,04

* dose de irradiação : 223 Krad

C) TBP 30%/dodecano proveniente do misturador-decantador de reversão do urânio. Neste experimento, o contactor de lavagem foi ligado em série com o misturador-decantador de reversão.

D) TBP 30%/dodecano utilizado em experimentos de extração

de urânio.

A lavagem da fase orgânica foi efetuada após a reversão de urânio com HNO_3 0,01M. Essa reversão foi efetuada aproximadamente 60 dias após a realização dos experimentos de extração.

II.3.1.1. Soluções orgânicas com traçadores radioativos

Para a obtenção de traçadores dos produtos de fissão, irradiou-se uma amostra de 1,0g de UO_2 durante 40h sob um fluxo neutrônico térmico de 10^{13} n/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$).

Após 24 dias de resfriamento (atividade gama total da ordem de 25 mCi) dissolveu-se a amostra em 20mL de HNO_3 8,0M e completou-se o volume para 50mL.

Realizou-se a extração dos produtos de fissão, utilizando-se uma relação de fases (aquosa:orgânica) de 1:5 e em acidez 5,0M para favorecer a extração de zircônio. A fase orgânica usada na extração foi a de procedência B, ou seja, irradiada em bomba de ^{60}Co . As extrações foram realizadas aproximadamente 60 dias após a dissolução.

As soluções orgânicas com os traçadores radioativos resultantes estão relacionadas na Tabela II.

Tabela II - Soluções Orgânicas com Traçadores Radioativos

	Solução I	Solução II
U (g/L)	0,27	0,20
^{95}Zr (cpm/mL)	5550	4670
^{103}Ru (cpm/mL)	5780	5410
Gama Total (cpm/mL)	25500	24840

II.4. Métodos Analíticos

As análises para a determinação da concentração de HDBP foram efetuadas por cromatografia gasosa e as análises da concentração de urânio foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular e fluorimetria.

A determinação da concentração radioativa foi realizada por meio de um detector de NaI (Tl).

II.5. Resultados Obtidos com o Contactor Contínuo

Os experimentos realizados e os resultados obtidos estão relacionados na Tabela III.

III - LAVAGEM DO SOLVENTE EM BATELADA

O solvente utilizado nas lavagens em batelada foi retirado diretamente dos recipientes de armazenagem ou foi obtido em experimentos de extração.

Procedeu-se à lavagem com Na_2CO_3 5% em tanques munidos com agitadores e, após a separação das fases, a fase orgânica foi colocada em contacto com HNO_3 1,0M, utilizando-se os mesmos tempos de mistura e decantação, para restabelecer a acidez original.

A concentração de HDBP antes e após a lavagem em batelada pode ser observada na Tabela IV.

Tab. III - Experimentos Realizados no Misturador-Decantador de Lavagem

Experi- mento Nº	Amostra	Origem do Solvente (1)	Vazão Orgânica (mL/h)	Vazão Aquosa por Câmara (mL/h)	Tempo de Lavagem (h)	(MOBP) (ppm)	(2)	(3)	(4)	Total (cpm/mL)
Alimentação										
1		A	400	20	0	28,7				
2		A	400	20	0,5	< 5				
3		A	400	20	1,0	< 5				
4		A	400	20	3,0	< 5				
Alimentação										
1		A	500	20	0	38,82				
2		A	500	20	0,5	< 5				
3		A	500	20	1,0	< 5				
Alimentação										
1		E	400	20	0	61,06				35500
2		E	400	20	0,5	< 5				170
3		E	400	20	1,0	< 5				120
Produto										
1		E	400	20	0	61,06				370
2		E	400	20	0,5	< 5				50
3		E	400	20	1,0	< 5				80
Alimentação										
1		B	600	20	0	48,42				24840
2		B	600	20	0	48,42				470
3		B	600	20	0,5	< 5				204
4		B	600	20	1,0	< 5				190
Alimentação										
1		B	600	40	0	48,42				3410
2		B	600	40	0,5	< 5				120
3		B	600	40	1,0	< 5				120
Alimentação										
1		C	600	40	6,0	18,62				1483,7
2		C	600	40	8,0	< 5				0,02
Alimentação										
1		D	400	20	0	1483,7				1,05
2		D	400	20	0,5	< 5				0,02

(1) Origem do Solvente : A - recipientes de armazenagem
 B - irradiado em bomba de ⁶⁰Co
 C - misturador-decantador de reversão de U
 D - experimentos de extração

(2) O tempo 0 refere-se à saída do solvente após o tempo de residência mínimo

Tabela IV - [HDBP] Antes e Após a Lavagem* em Batelada

[HDBP] na alimentação (ppm)	[HDBP] Após a lavagem (ppm)	Origem** do Sol- vente
28,0	< 5	A
30,1	12,4	A
85,0	15,0	A
96,0	75,0	B

* Condições de Lavagem - tempo de mistura : 30 minutos
 velocidade de agitação: 1500 rpm
 relação de fases (aquosa:orgânica) : 1/10
 tempo de decantação: 60 minutos

** Origem do Solvente - A- recipiente de armazenamento
 B- experimentos de extração

IV - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os estudos realizados neste trabalho indicam que o contactor contínuo manteve o equilíbrio dinâmico estável em todas as relações de fases verificadas.

Quanto à descontaminação em HDBP, os resultados demonstraram que a lavagem com Na_2CO_3 em misturador-decantador é eficiente, principalmente quando se observa a descontaminação obtida na lavagem do solvente proveniente dos testes de extração, onde a concentração de HDBP diminuiu de 1483,7 para < 5 ppm. A descontaminação independe do tempo de funcionamento do contactor, pois se manteve constan

te durante o intervalo de tempo observado.

Como pode ser observado na Tabela III a descontaminação em U foi da ordem de 10^3 e a descontaminação de produtos de fissão foi da ordem de 10^2 para o Ru e 10^1 para o Zr. Estes resultados são compatíveis com aqueles apresentados na literatura para lavagem com Na_2CO_3 ⁽⁶⁾.

Estes resultados foram obtidos com relação de fases por câmara de 1:15 e 1:20, sendo que na relação de fases 1:30 houve um sensível decréscimo na descontaminação de U e produtos de fissão.

No experimento em que o contactor de lavagem foi ligado em série com o misturador-decantador de reversão de U, observou-se que houve um equilíbrio dinâmico estável no contactor de lavagem, apesar das variações no fluxo de saída do misturador-decantador de reversão.

Conclui-se que a utilização de um misturador-decantador de lavagem do solvente é viável, pois este apresentou alta eficiência em relação à lavagem em batelada, um equilíbrio dinâmico estável no intervalo de vazões estudado e operou sem problemas quando ligado em série ao misturador-decantador de reversão.

Os estudos prosseguem visando substituir o Na_2CO_3 por compostos de hidrazina como $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ ou $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ para minimizar o volume de rejeitos gerados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - IRISH, E.R. *Description of PUREX plant process.*
Richland, Washington, General Electric, Hanford Atomic
Products Operation, 1959. (HW-60116).
- 2 - IRISH, E.R. & REAS, W.H. *The PUREX process. A solvent
extraction reprocessing method for irradiated uranium.*
In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. *Reprocessing
of irradiated fuels: Symposium on ... held at
Brussels, Belgium, May 20-25, 1957. Oak Ridge, Tenn.,
s.d. v.1, p. 83-106. (TID-7534).*
- 3 - STIEGLITZ, L. & BECKER, R.R. *Chemical and Radiolytic
solvent degradation in the PUREX process.* In: *Seminar
on reprocessing of breeder fuel. Obertraum. Mar. 1981.*
p.333-350.
- 4 - KOCH, G. *Solvent extraction and ion exchange in nuclear
fuel reprocessing 1978. (Content of Lectures).*
- 5 - GEIER, R.G. *Purex Process Solvent. Literature Review,*
1979. (RHO-LD-74).
- 6 - MAILEN, J.C. & TALLENT, O.K. *A review of recent ORNL
studies in solvent cleanup and diluent degradation.*
Oak Ridge, Tenn., 1982. (CONF-821056--8).