

TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR IRRADIADO PARA CICLOS AVANÇADOS

Christina A. L. G. de O. Forbicini; Bertha F. de Araújo
Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN-CNEN/SP
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
05508-900 - São Paulo - SP

RESUMO

Fez-se o estudo de tratamento de combustíveis nucleares irradiados visando a fabricação de combustíveis MOX ((U-Pu)O₂) para ciclos avançados, segundo o processo PUREX modificado. A técnica eletroquímica foi empregada nas etapas de reversão do urânio e plutônio para a fase aquosa e na recuperação de traços de plutônio da fase orgânica, utilizando o misturador-decantador eletrolítico MIRELE. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade de utilização do fluxograma proposto para recuperação de combustíveis queimados.

INTRODUÇÃO

A necessidade cada vez maior de geração de energia elétrica tem levado ao desenvolvimento de vários tipos de reatores por parte de alguns países, como os reatores avançados de água leve (LWR) e os reatores rápidos regeneradores (FBR), os quais utilizam o urânio e o plutônio provenientes do reprocessamento.

No entanto, o excesso de plutônio disponível devido ao atraso no desenvolvimento e na comercialização dos FBRs, tem incentivado a reciclagem de combustíveis em reatores térmicos.

Desta forma, com o objetivo de racionalizar o uso do combustível nuclear, os canadenses, fabricantes dos reatores tipo CANDU, tendo em vista a predominância dos reatores tipo PWR, desenvolveram o ciclo avançado TANDEM (Figura 1). O conceito básico deste ciclo é a recuperação e a reciclagem dos combustíveis queimados dos reatores PWR para utilização nos reatores tipo HWR [1].

O combustível, recuperado na forma de óxidos mistos de urânio e plutônio (MOX), tem um potencial de queima de cerca de 22.000 MWd/tU, enquanto que o combustível de urânio natural apresenta uma queima de somente 7.000 MWd/tU. Estudos revelaram, ainda, que a utilização do ciclo TANDEM reduziria as necessidades de urânio em 32% em relação ao ciclo de urânio natural [2].

Assim, pode-se apontar as seguintes vantagens dos ciclos avançados [4]:

- (a) redução do consumo de urânio natural;
- (b) energia obtida maior no caso da queima em reatores HWR;
- (c) redução dos riscos de proliferação;

(d) não necessidade de grandes repositórios para armazenamento do combustível irradiado;

(e) simplificação no gerenciamento dos rejeitos e no reprocessamento, por não necessitar a purificação do plutônio.

A técnica mais utilizada no reprocessamento é a extração com solvente, tendo encontrado no processo PUREX os melhores resultados para aplicação em escala industrial.

Com o advento de combustíveis com alto teor de plutônio, o processo PUREX começou a ser mais estudado e aperfeiçoado com o objetivo de obter uma separação mais efetiva entre o urânio e o plutônio e melhorar a purificação do plutônio no 2º ciclo de purificação.

O procedimento de separação U/Pu se baseia na redução do Pu(IV) a Pu(III), forma pouco extraível pelo solvente empregado, o fosfato de tri-n-butila (TBP). O processo eletroquímico baseia-se no mesmo princípio, mas apresenta algumas vantagens adicionais sobre os métodos convencionais, como a não introdução de íons estranhos ao processo, o controle mais fácil das operações, volume de rejeitos menor, além de ser um processo seguro, fator importante quando se trata de materiais radioativos.

Para o desenvolvimento do processo eletroquímico foi projetado um misturador-decantador eletrolítico MIRELE [7], tendo em vista a sua utilização no 2º ciclo de purificação, dando continuidade ao 1º ciclo de extração já em operação na instalação de reprocessamento, em escala de laboratório, CELESTE (Célula de Estudos e Testes de Extração) do IPEN-CNEN/SP.

Assim, neste trabalho verificou-se a combinação entre os ciclos avançados e o processo eletroquímico, visando a recuperação conjunta do urânio e plutônio para a fabricação de combustíveis

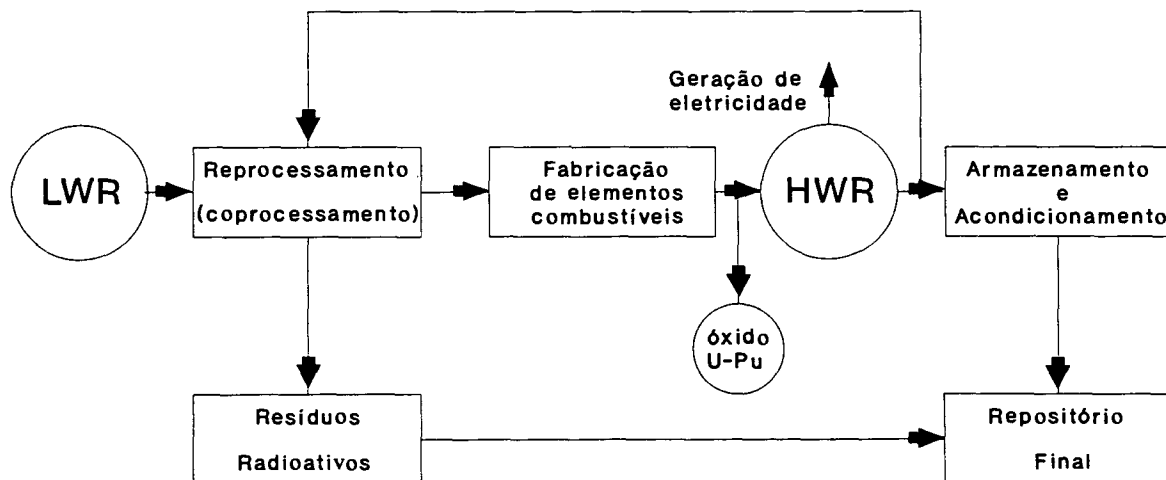


Figura 1 O ciclo TANDEM [4].

MOX. Como no processo se consegue uma redução na relação U/Pu, o ajuste final da concentração destes elementos pode ser feita pela adição de urânio nas proporções desejadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos, Reagentes e Arranjo Experimental. Foram utilizados nos experimentos os seguintes equipamentos e reagentes:

- M-D MIEX (tipo CELESTE I) de 16 estágios e volume útil de 447mL, com motor de agitação [3].
- M-D MIRELE de 8 estágios e volume útil de mL com motor de agitação e fonte estabilizadora de corrente alternada [7].
- bombas microdosadoras e peristálticas.
- fosfato de tri-n-butila (TBP).
- isoparafina 17/21.
- nitrato de urânio.
- nitrato de plutônio.
- hidróxido de hidrazina.
- ácido nítrico.
- carbonato de sódio.

As soluções de TBP 30%-isoparafina, usadas como agente extrator, foram lavadas com solução de carbonato de sódio 5% em peso, antes dos experimentos, para eliminação de produtos de degradação do solvente [8].

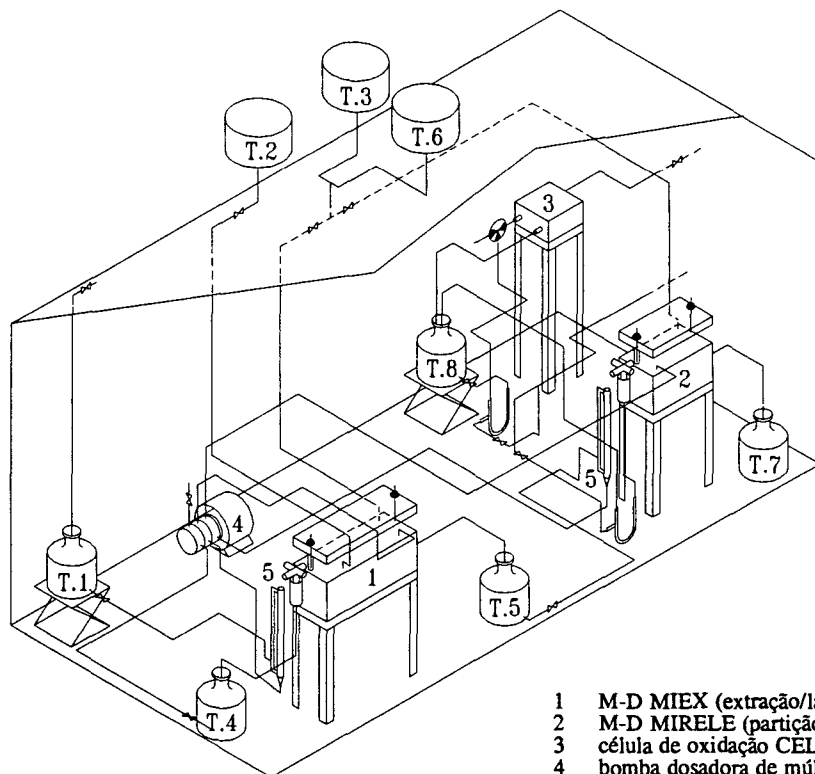
Na Figura 2 tem-se o arranjo experimental utilizado nos experimentos. A caixa de luvas foi acoplada ao sistema de ventilação da instalação CELESTE.

Descrição do Processo. O diagrama apresentado na Figura 3 foi utilizado nos experimentos e baseia-se nos trabalhos de ZABUNOGLU [9]. No M-D MIEX faz-se a extração conjunta do urânio e do plutônio. As partições parcial e final são feitas no M-D MIRELE, utilizando uma solução eletrolítica de reversão, composta de $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{H}_4$. A hidrazina é empregada como agente estabilizador do estado de oxidação do plutônio. O urânio, presente na fase orgânica resultante da partição final, é revertido para a fase aquosa no M-D MIEX em contato com uma solução nítrica de baixa acidez. Ao final de cada partição, a solução aquosa passa por uma célula de oxidação (CELOX) onde a hidrazina é destruída e o Pu(III) é reoxidado a Pu(IV).

Resultados e Discussão. As condições utilizadas na etapa de extração foram estabelecidas pelo programa de simulação URAPEX [5,6]. No entanto, durante o experimento, observou-se um acúmulo de plutônio entre as câmaras 10 e 12, devido à alta saturação do solvente com o urânio decorrente da baixa vazão da fase orgânica, o que levou ao reciclo do plutônio dentro do M-D (Figura 4). Após a alteração das vazões, chegou-se às melhores condições para a extração conjunta do urânio e do plutônio (Figura 5).

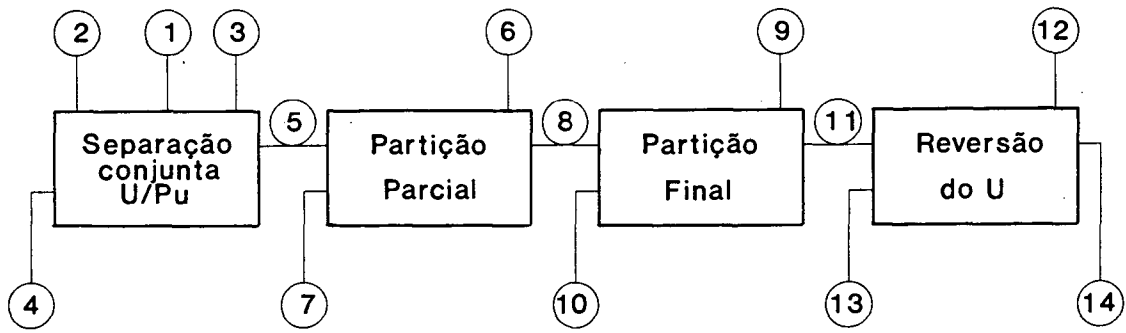
O M-D eletrolítico MIRELE (Figura 6) foi desenvolvido para os estudos de partição U/Pu do 2º ciclo de purificação do plutônio. É constituído de 8 estágios, sendo cada estágio composto de uma câmara de mistura e uma câmara de decantação, a qual possui um compartimento isolado para o anodo (Pt). O próprio M-D atua como catodo (Ti).

Com as avaliações do M-D MIRELE, determinaram-se as melhores condições de operação [7], chegando-se ao perfil de concentrações indicado na Figura 7. Verificou-se uma perda inferior a 0,1% em plutônio.



- 1 M-D MIEX (extração/lavagem)
- 2 M-D MIRELE (partição eletroquímica)
- 3 célula de oxidação CELOX
- 4 bomba dosadora de múltiplas cabeças
- 5 bureta de medição
- T.1 solução de alimentação do M-D MIEX
- T.2 solução orgânica de extração (TBP-diluyente)
- T.3 solução aquosa de lavagem
- T.4 rejeito aquoso do M-D MIEX
- T.5 produto orgânico U-Pu do M-D MIEX e solução de alimentação do M-D MIRELE
- T.6 solução eletrolítica para partição
- T.7 solução orgânica do M-D MIRELE para recuperação
- T.8 produto aquoso Pu

Figura 2 Esquema de montagem da caixa de luvas.



- | | |
|---|---|
| ① solução de alimentação | ⑧ solução orgânica com traços de Pu |
| ② solução orgânica (TBP-diluyente) | ⑨ solução de reversão da partição final |
| ③ solução de lavagem | ⑩ produto aquoso Pu |
| ④ rejeito aquoso | ⑪ solução orgânica de U |
| ⑤ produto orgânico U-Pu | ⑫ solução de reversão do U |
| ⑥ solução de reversão da partição parcial | ⑬ produto aquoso U |
| ⑦ produto aquoso U-Pu | ⑭ solvente para ser recuperado |

Figura 3 Diagrama de recuperação de U e Pu proposto por ZABUNOGLU [9].

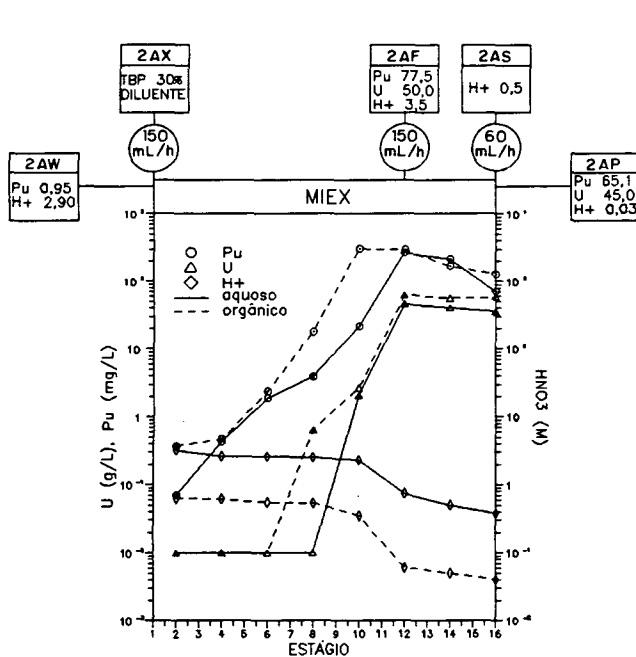


Figura 4 Perfil de concentrações do M-D MIEX no primeiro experimento de extração.

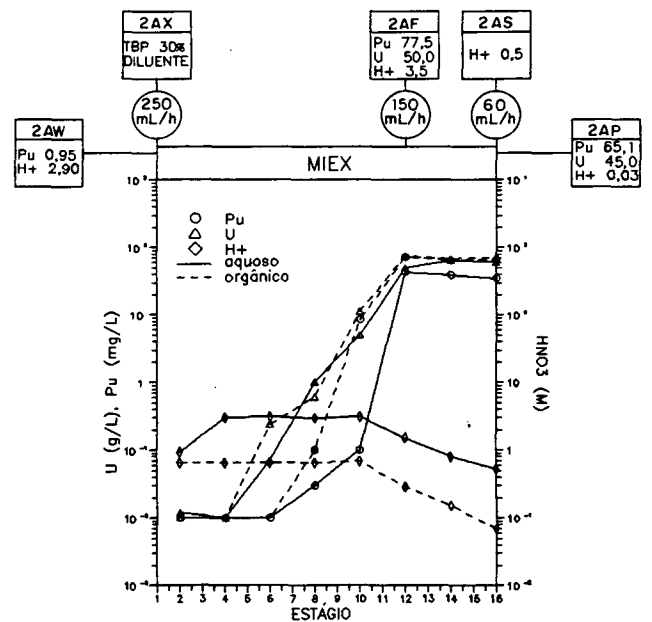


Figura 5 Perfil de concentrações do M-D MIEX após o ajuste das vazões.

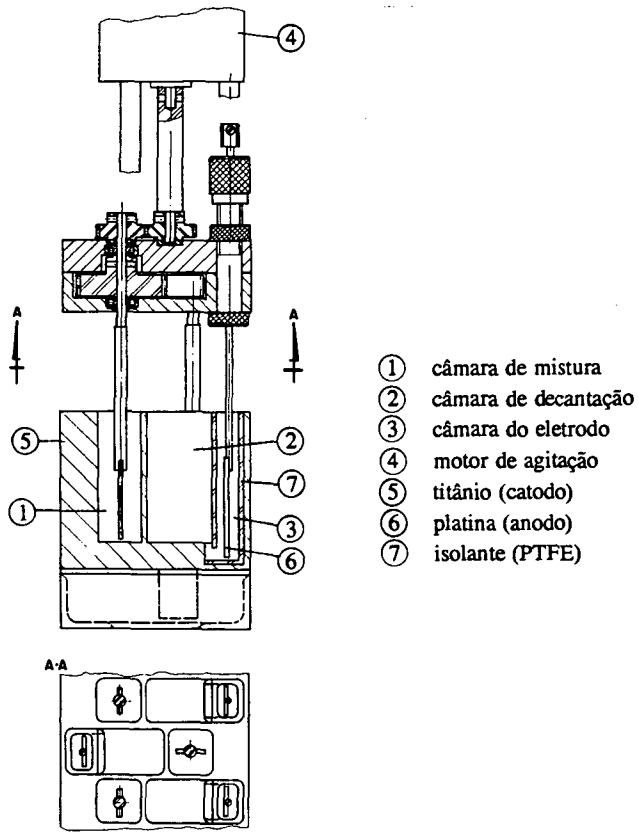


Figura 6 O M-D MIRELE.

Pelos resultados obtidos nas etapas de partição (Figuras 8 e 9, respectivamente), verificou-se que a solução proveniente da partição parcial apresenta uma redução na relação U/Pu de 2,2 vezes em relação à solução de alimentação, condição desejável para a fabricação de combustíveis MOX.

Com as condições de operação dos misturadores-decantadores otimizadas, propôs-se o fluxograma apresentado na Figura 10.

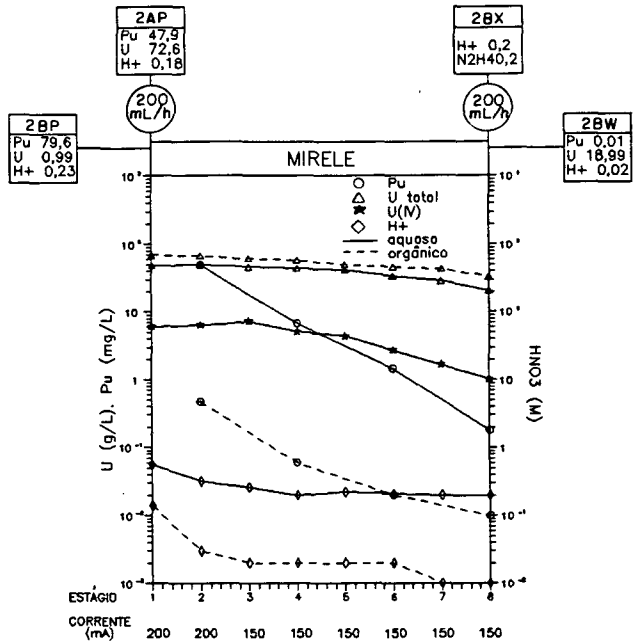


Figura 8 Perfil de concentrações do M-D MIRELE na etapa de partição parcial.

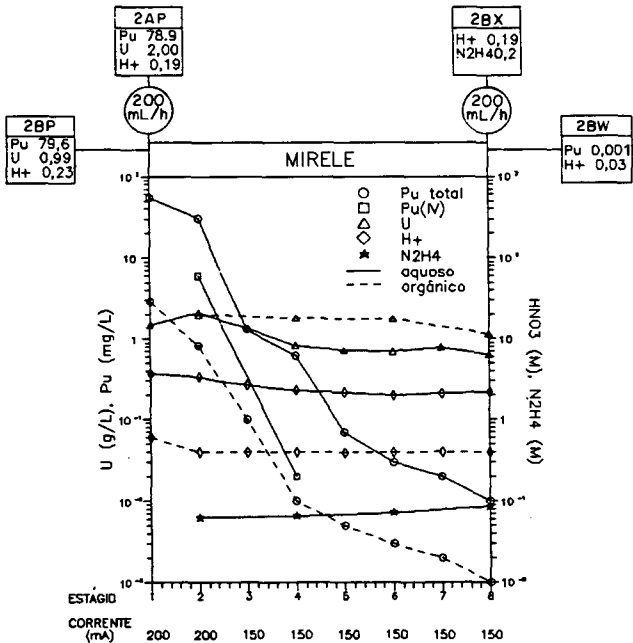


Figura 7 Perfil de concentrações do M-D MIRELE após a otimização dos parâmetros.

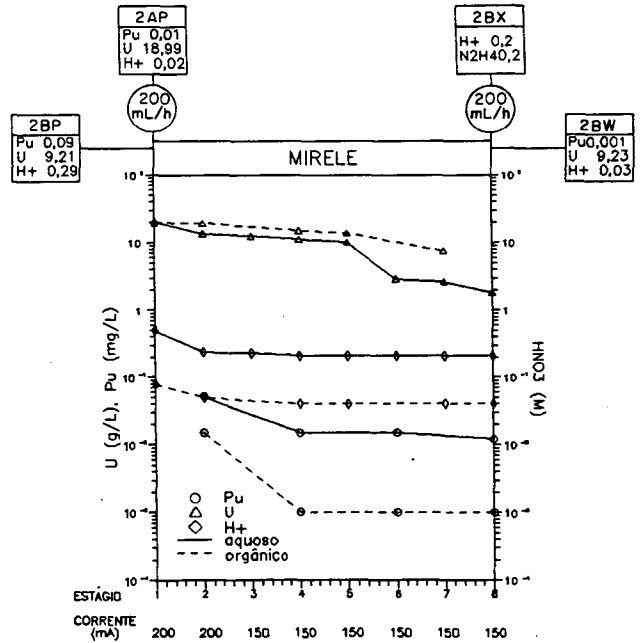


Figura 9 Perfil de concentrações do M-D MIRELE na etapa de partição final.

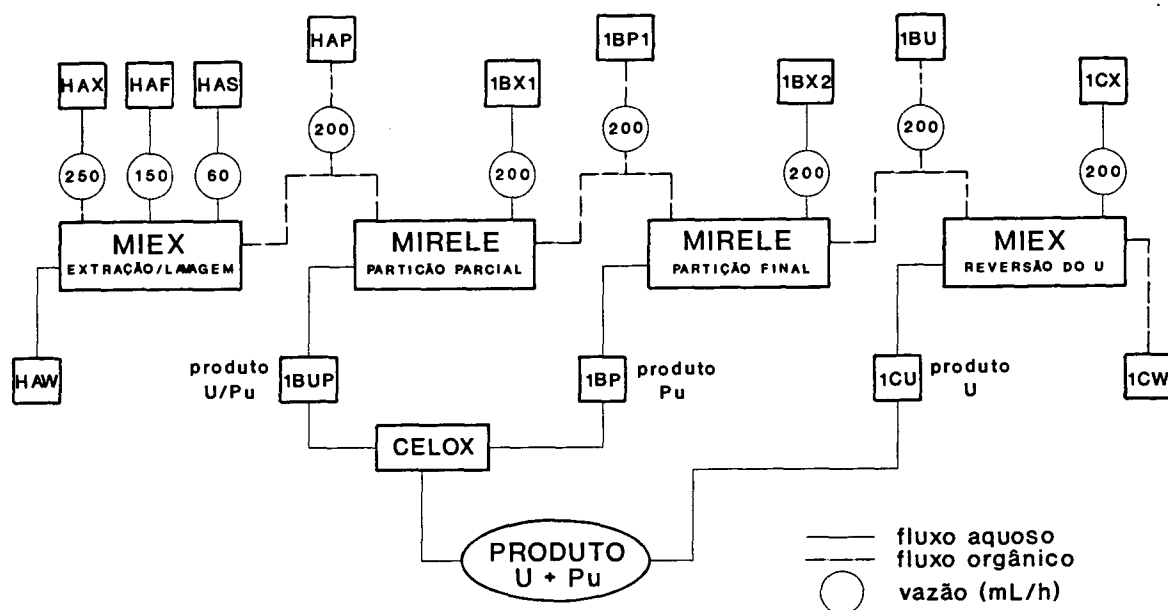


Figura 10 Fluxograma proposto para o tratamento de combustíveis para ciclos avançados.

CONCLUSÃO

Os estudos realizados comprovaram a viabilidade de, em um único ciclo, se obter um produto U-Pu em condições de fabricação de combustíveis MOX, utilizando a técnica eletroquímica.

O M-D eletrolítico MIRELE, desenvolvido inicialmente para os estudos de partição U/Pu, mostrou-se adequado para o uso no fluxograma proposto neste trabalho.

O produto resultante da partição parcial foi uma solução com relação de concentração Pu/U superior à solução de alimentação, indicando a possibilidade de ajuste posterior, conforme as características desejadas para o combustível. Os resultados mostraram uma recuperação do plutônio superior a 99.9% até a etapa de partição final.

REFERÊNCIAS

- [1] BOCZAR, P.G.; HASTINGS, I.J.; CELLI, A. Recycling in CANDU of Uranium and/or Plutonium from LWR Fuel. Chalk River, Ontario, Atomic Energy of Canada, 1989 (AECL-10018).
- [2] BOCZAR, P.G.; McDONNELL, F.N.; LANE, A.D. Slightly Enriched Uranium in CANDU: an Uneconomic First Step Towards Advanced Fuel Cycles. In: Proceedings of the International Conference on Nuclear Powder Performance and Safety. (Vienna, Austria, September 28-Oct. 02, 1987). Vienna, 1988, Vol. 5, p. 351-70.
- [3] CAMILO, R.L.; GONÇALVES, M.A.; CARVALHO, E.I.; NAKAZONE, A.K.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Avaliação de Desempenho de Misturadores-Decantadores na Extração de Actinídeos. In: Anais do II Congresso Geral de Energia Nuclear. (Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Abril 24-29, 1988). Rio de Janeiro, Furnas Centrais Elétricas S/A, 1988, Vol. 2, p. 325-36.
- [4] CRISTALLINI, O.; QUILICI, D.F. Integración Argentino-Brasileña - Ciclos Avanzados TANDEM. In: Proceedings of the XXI Reunión Anual AATN: Seminario Argentino-Soviético sobre el 'Ciclo del Combustible'. (San Carlos de Bariloche, Argentina, March 23-27). San Carlos de Bariloche, 1992.
- [5] CUNHA, J.W.S.D. Um Modelo Matemático de Extração do Urânio, Plutônio, Neptúnio e Ácido Nítrico pelo Tri-butil-fosfato. In: Anais do I Congresso Geral de Energia Nuclear. (Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Março 17-20, 1986), Rio de Janeiro, 1986, Vol. 1.
- [6] CUNHA, J.W.S.D. Simulação de Vários Componentes do Processo PUREX. In: Anais do I Congresso Geral de Energia

Nuclear. (Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Março 17-20, 1986), Rio de Janeiro, 1986, Vol. 1, p. 264-7.

[7] FORBICINI, C. A. L. G. de O.; ARAÚJO, B. F. Electrochemical Procedures in the Treatment of Spent Nuclear Fuel. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles (no prelo).

[8] KUADA, T.A.; ALEM, C.M.; MATSUDA, H.T.; ARAÚJO, B.F.; ARAÚJO, J.A. Produtos de Degradação do TBP. Separação e Determinação por Cromatografia Gasosa. In: Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Química. (Fortaleza, Ce, Brasil, Outubro 6-10, 1985), Fortaleza, 1985.

[9] ZABUNOGLU, O.H.; SPINRAD, B.I. Purex Processing of 10-year Light Water Reactor Fuel Flowsheet. Nuclear Technology, 93: 376-81, 1991.

ABSTRACT

Studies on the treatment of spent nuclear fuel for MOX fuel fabrication at advanced cycles is presented. A modified PUREX process, employing the electrolytic mixer-settler MIRELE, developed at IPEN-CNEN/SP, in the U-Pu stripping to the aqueous phase and recovery of Pu traces from organic phase, was studied. The obtained results have demonstrated the viability of using the proposed flowsheet in the nuclear fuel recycling.