

0025/11743

ISSN 0101-3084

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

CNEN/SP

DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO NO SISTEMA  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{TBP} - \text{DILUENTE}$

Jane Shu e Bertha Floh de Araujo

PUBLICAÇÃO IPEN 65  
IPEN - Pub - 65

MAIO/1984

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 65  
IPEN - Pub - 65

MAIO/1984

**DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO NO SISTEMA  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$  - TBP - DILUENTE**

Jane Shu e Bertha Floh de Araujo

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
MQ

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

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B12**

**B16**

**SOLVENT EXTRACTION**

**TBP**

**ZIRCONIUM**

---

Recebida em Dezembro de 1982.

Aprovada para publicação em Fevereiro de 1983.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

# DISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO NO SISTEMA $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{TBP} - \text{DILUENTE}$

Jane Shu e Bertha Floh de Araujo

## RESUMO

Estudou-se o comportamento de extração do zircônio, no sistema  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{TBP}$ , de modo a permitir, com o ajuste conveniente das variáveis, uma redução de contaminação devida ao zircônio nos esquemas de tratamento do combustível de urânio irradiado.

Examinou-se a influência da concentração de TBP, da relação volumétrica entre as fases, da saturação da fase orgânica e, ao final, a influência dos produtos de degradação do TBP sobre a extração do zircônio.

Os resultados obtidos indicaram que há uma redução considerável na extração do zircônio quando os parâmetros do sistema são convenientemente ajustados sem que haja perdas na recuperação do urânio.

## 1 - INTRODUÇÃO

O elemento zircônio se encontra com relativa abundância em todas as soluções provenientes do tratamento do combustível de urânio irradiado segundo o Processo Purex. Forma com TBP complexos extraíveis e, embora sua distribuição seja baixa, a contaminação provocada por ele é suficientemente elevada causando dificuldades em relação à manipulação dos actinídeos (U, Pu) recuperados.

Em sua maior parte, o zircônio é proveniente da dissolução parcial dos elementos estruturais e de revestimento do elemento combustível. Somente uma pequena fração origina-se do  $^{95}\text{Zr}$  produzido pela fissão, mas 70% da radioatividade gama total da solução de alimentação é atribuída ao par  $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ (<sup>1</sup>).

É difícil determinar as formas químicas sob as quais o zircônio se apresenta nas soluções do processo Purex devido à sua forte tendência a sofrer hidrólise, a formar complexos e a dar origem a uma grande variedade de espécies coloidais.

As soluções de processo têm uma concentração de zircônio da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  M. Nas primeiras fases do tratamento onde a concentração de ácido nítrico é elevada o zircônio existe como íon tetra-positivo(<sup>1</sup>).

De acordo com a acidez do meio, o zircônio pode ser extraído para a fase orgânica constituída por TBP/diluente sob as formas de di, tri ou tetranitrato<sup>(2,3,4,5)</sup>:  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ ;  $\text{Zr}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})_2$ ;  $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ .

O zircônio adsorve-se facilmente em sólidos e seu acúmulo nas interfaces e nas câmaras dos contactores pode causar problemas para o processo, por dificuldades de operação e, também, pelo decréscimo causado na descontaminação de outros produtos de fissão.

(<sup>1</sup>) O  $^{95}\text{Nb}$  é geneticamente ligado ao  $^{95}\text{Zr}$  e, neste trabalho, o zircônio é usado como representante do par.

A presença dos produtos de degradação do TBP, os fosfatos ácidos de dibutila (HDBP) e de mono-butila (H<sub>2</sub>MBP), também colaboram para uma redução na descontaminação do urânio em relação ao zircônio, seja por retenção deste último na fase orgânica, seja pela formação de precipitados nas interfaces.

Considerando-se os níveis de descontaminação requeridos nos processos de tratamento do combustível irradiado ( $10^6 - 10^8$ ) é de todo conveniente que se tenha um conhecimento do comportamento do zircônio nos diferentes sistemas que compõem o reprocessamento. Neste trabalho examinaram-se, sob as mais diferentes situações, os níveis de distribuição do zircônio propondo-se, ao final, um esquema para o tratamento de urânio e de combustíveis de urânio irradiados com um alto fator de descontaminação de urânio em relação ao zircônio.

## II – REAGENTES, EQUIPAMENTOS, MÉTODOS ANALÍTICOS

### II.1 – Reagentes

**Solução estoque de zircônio** – A solução foi preparada por dissolução do oxiclreto de zirconila octahidratado, com água destilada. Acidez livre: 1 M – Concentração de zircônio:  $10^{-2}$  M.

**Solução traçadora de zircônio-95** – Amostras de Zircaloy 2 foram irradiadas durante 160 horas no reator IEA-R1 sob um fluxo de nêutrons térmicos médio de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s, para se obter o nuclídeo <sup>95</sup>Zr. O material irradiado foi submetido à fusão com pirossulfato de potássio, sendo em seguida retomado em meio nítrico. Atividade da solução:  $2 \times 10^3$  dps/mL. Acidez: 10 M.

**Fase Orgânica** – Agente extrator: fosfato de tri-n-butila (TBP). Diluente: varsol (procedência: ESSO BRASILEIRA DE PETRÓLEO). As fases orgânicas antes de serem utilizadas nos experimentos de extração foram pré-equilibradas com o mesmo volume de soluções de HNO<sub>3</sub> de concentração igual às das fases aquosas de alimentação.

**Nitrato de Uranilo** – As soluções foram preparadas a partir de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, proveniente da calcinação do diuranato de amônio (DUA) de pureza nuclear, obtido na Instalação Piloto de Purificação de Urânio do Departamento de Engenharia Química.

As soluções utilizadas nos experimentos foram obtidas partindo da solução estoque de concentração de 238,64 g U/L e acidez livre 3 M, por diluição e ajuste das concentrações de urânio e do ácido nítrico.

### II.2 – Equipamentos

- Sistema de detecção de radiação gama constituído por um analisador de altura de pulsos de 4096 canais, acoplado a um detector semi-condutor de Germânio-Lítio de procedência ORTEC INC., Oak Ridge, U.S.A.
- Espectrofotômetro de feixe duplo Modelo 356, munido de unidade registradora de procedência Hitachi-Perkin Elmer, Japão.
- Os experimentos de extração foram realizados em funis de separação cilíndricos com motor para agitação mecânica e hastes de vidro, marca Janke & Kunkel, Alemanha.

### II.3 – Métodos Analíticos

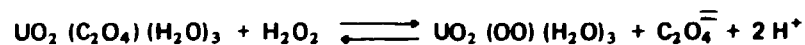
**Determinação de  $^{95}\text{Zr}$  por espectrometria gama** – Nesta determinação tomou-se a área integral correspondente à região do pico de 0,756 MeV característico do nuclídeo  $^{95}\text{Zr}$ .

**Determinação de Zircônio por espectrofotometria de absorção molecular** – As determinações foram realizadas após complexação do zircônio em meio clorídrico com MORINA 0,2% em álcool etílico. Procedeu-se a leitura em  $\lambda = 415 \text{ nm}$ , em células de quartzo de 1,0 cm de comprimento de percurso.

**Determinação de acidez livre das soluções de zircônio** – Foi realizada por titulação com NaOH, após complexação do zircônio com oxalato de amônio.

**Determinação de acidez livre das soluções de urânio** – Foi determinada por titulação com NaOH, após a complexação do íon urânio com oxalato de potássio.

**Determinação potenciométrica do urânio** – A análise do urânio foi feita por titulação potenciométrica indireta dos íons  $\text{H}^+$  liberados na reação de formação de peruranato:



1 mL da solução de NaOH 0,1 N = 11,9 mg de U  
Intervalo de Determinação: 5 a 200 mg de U

Todas as análises foram executadas no Setor de Controle Analítico da Divisão de Reprocessamento do Departamento de Engenharia Química.

### III – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais serão representados por meio de gráficos ou de tabelas considerando-se a razão de distribuição (D) ou a porcentagem de extração (%E) do zircônio como as respostas avaliadoras do sistema.

#### III.1 – Tempo de Equilíbrio na Extração do Zircônio com TBP-Varsol

Utilizou-se, para este experimento, uma fase aquosa contendo zircônio ( $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) em  $\text{HNO}_3$  (3M), uma fase orgânica constituída por TBP 30% em varsol, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , velocidade de agitação de 1500 rpm e relação volumétrica unitária, variando o tempo de contato entre 1 e 20 minutos.

Observando-se a Figura 1, verifica-se que o equilíbrio se estabelece em 5 minutos. Por esta razão, em todos os experimentos subsequentes o tempo de contato foi de 5 minutos.

#### III.2 – Influência da Concentração de Zircônio e da Acidez Livre na Fase Aquosa de Alimentação - Diagrama de Equilíbrio

Os experimentos foram realizados com soluções aquosas contendo zircônio em 5 concentrações na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-2} \text{ M}$  e acidez livre variando de 1 a 5 M. Utilizou-se TBP 30% – varsol, relação de fase unitária, tempo de contato de 5 minutos,  $25^\circ\text{C}$  e 1500 rpm.

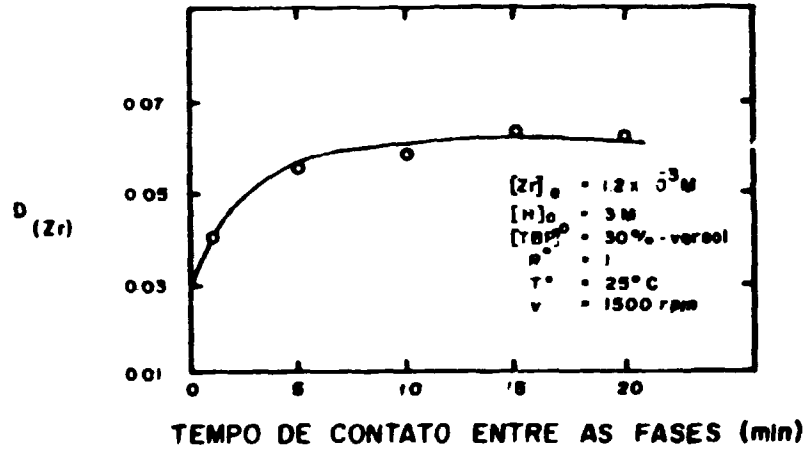


Figura 1 - Tempo de Equilíbrio Para a Extração do Zircônio com TBP 30% - Versol

Pelo diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 2 observa-se que a distribuição do zircônio aumenta com o aumento da concentração de  $HNO_3$  na solução aquosa de alimentação, dentro do intervalo de acidez estudado.

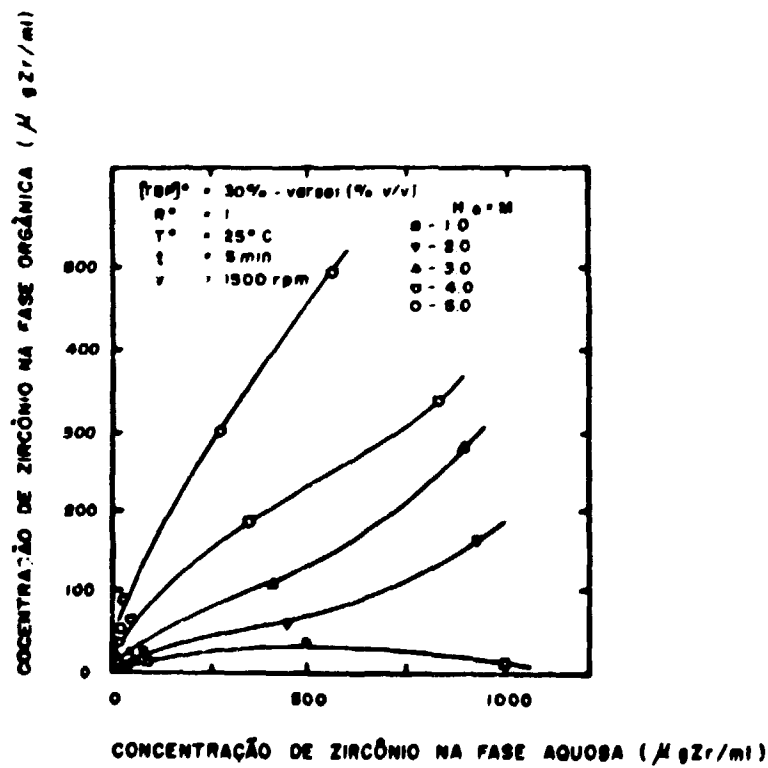


Figura 2 - Diagrama de Equilíbrio da Extração do Zircônio com TBP 30% - Versol

A partir dos resultados do diagrama de equilíbrio, construiu-se um gráfico (Figura 3), em que se pode observar o efeito da concentração inicial do zircônio na fase aquosa sobre a sua distribuição. Nota-se que o aumento da concentração provoca um decréscimo na distribuição do zircônio.

Assim, nos estudos seguintes, a concentração de zircônio foi fixada em  $10^{-3}$  M, pois além de ser a concentração de zircônio normalmente encontrada nas soluções do processo Purex, também mostra uma distribuição de 0,46 para acidez livre de 5 M, conveniente para os demais ensaios.

### III.3 – Influência da Concentração de TBP Sobre a Extração do Zircônio

As fases aquosas de alimentação apresentavam a seguinte composição:  $[Zr]_0 = 1,2 \times 10^{-3}$  em  $[H]_0 = 1,3$  e 5M. As concentrações de TBP nas fases orgânicas utilizadas neste experimento foram: 5%; 12,5%; 20%; 30% e 35%. Os contatos foram realizados à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , com agitação durante 5 minutos à velocidade de 1500 rpm e a relação volumétrica foi unitária.

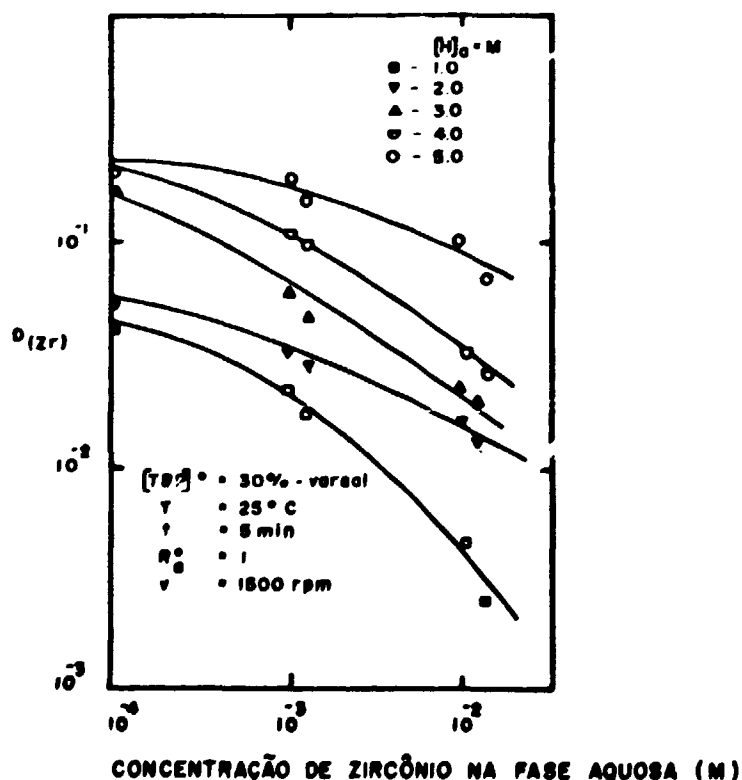


Figura 3 – Influência da Concentração de Zircônio da Fase Aquosa de Alimentação na Extração do Zircônio com TBP 30% – Versol



Na Figura 4, nota-se que há um aumento na distribuição do zircônio com o aumento da concentração do TBP. Entretanto, quando se trabalha com soluções de TBP em varsol de concentração acima de 30% a separação das fases é mais lenta, o que acarreta dificuldades de operação. Assim sendo, os demais experimentos foram realizados com TBP 30% - varsol.

#### III.4 - Influência da Variação da Relação Volumétrica entre as Fases na Extração do Zircônio com TBP 30% Varsol

Nos experimentos realizados anteriormente, a relação de volumes entre as fases aquosa e orgânica foi unitária. Porém, nos fluxogramas de processo de tratamento de combustíveis irradiados, tal parâmetro não é fixo, podendo ser modificado de acordo com a taxa de queima e da quantidade de materiais fisséis e férteis presentes no combustível.

As soluções aquosas empregadas foram:  $[Zr]_a = 1,2 \times 10^{-3} M$  e  $[H]_a = 1,3$  e  $5 M$ . A concentração de TBP no solvente foi de 30% (v/v). A relação volumétrica variou de 10 a 0,1 para contatos de 5 minutos, temperatura de  $25^\circ C$  e velocidade de agitação de 1500 rpm.

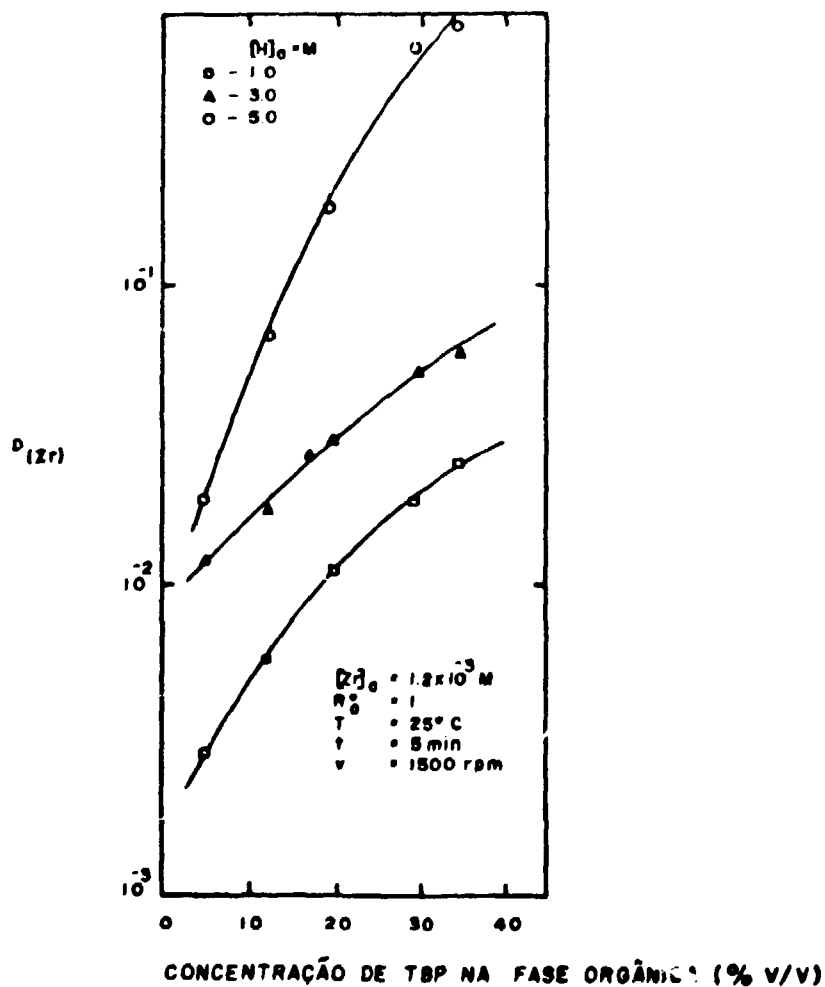


Figura 4 - Influência da Concentração de TBP na Extração do Zircônio

Os valores da Tabela I. indicam que a extração do zircônio sofre um acréscimo com o aumento da proporção entre as fases orgânicas e aquosa. Portanto, para obter um maior grau de descontaminação do urânio com relação ao zircônio, é recomendável usar a menor concentração de TBP na fase orgânica, no caso de utilizar-se relação volumétrica unitária, ou então, no caso de ser mantida a concentração de 30% do TBP em varsol, usar relação entre os volumes da FA e FO maior do que a unidade.

### III.5 – Influência da Temperatura Sobre a Extração do Zircônio com TBP 30% – Varsol.

Segundo a literatura especializada, a temperatura é um dos fatores que afetam o comportamento de extração do zircônio.

Considerando-se que a elevação da temperatura pode aumentar os efeitos de hidrólise e radiólise do solvente, essa verificação é importante, apesar das restrições operacionais.

Tabela I

Influência da Variação da Relação Volumétrica Sobre a Extração do Zircônio com TBP 30% – Varsol

[H] <sub>0</sub> FA/FO v/v	PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO		
	1 M	3 M	5 M
10	0,14	0,40	1,43
5	0,32	0,87	3,06
3	0,60	1,54	5,27
2	0,99	2,49	10,11
1	2,25	4,85	22,96
0,5	4,76	9,75	38,65
0,2	13,79	22,18	61,54
0,1	25,93	39,40	78,72

[Zr]<sub>0</sub> = 1,2 x 10<sup>-3</sup> M; TBP<sup>0</sup> = 30%—varsol; T = 25°C; t = 5min. v = 1500 rpm

As fases aquosas utilizadas apresentavam a mesma composição do experimento anterior:  $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$  de zircônio em  $\text{HNO}_3$  1,3 e 5M. Empregou-se TBP 30% - varsol em relação unitária com a fase aquosa. Os experimentos foram realizados nas seguintes temperaturas:  $13^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ . Contactaram-se as duas fases líquidas por 5 minutos e 1500 rpm. Analisando a Figura 5, observa-se que a extração do zircônio, no intervalo de temperaturas examinado, sofre um acréscimo discreto com o aumento da temperatura.

### III.6 – Efeito da Concentração do Agente Salificador na Extração do Zircônio Com TBP 30% – Varsol

O processo UREX utiliza como agente salificador o próprio ácido nítrico usado para a dissolução do combustível irradiado.

Entretanto, nas soluções provenientes da dissolução estão presentes também os nitratos de alumínio, de sódio ou de magnésio produzidos na dissolução dos materiais estruturais. Via de regra, a presença dos nitratos dos referidos elementos conduz a um aumento na distribuição das espécies extraíveis pelo mecanismo de solvatação, mecanismo pelo qual o TBP extrai os nitratos dos actinídeos.

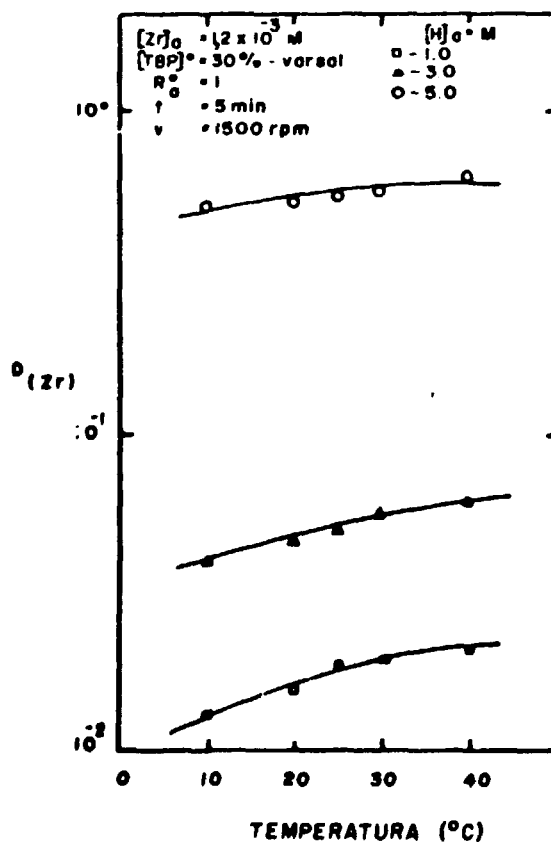


Figura 5 – Influência da Temperatura na Extração do Zircônio com TBP 30% – Varsol

Por essas razões, realizaram-se experimentos adicionando nitrato de sódio às soluções aquosas contendo zircônio na concentração de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$  a  $\text{HNO}_3$  1, 3 e 5M. As fases orgânicas foram de TBP 30% - varsol. A faixa de concentração de nitrato de sódio variou de 1 a 5M. Pela Figura 6, nota-se que há um aumento na distribuição do zircônio à medida em que a concentração de  $\text{NaNO}_3$  na fase aquosa aumenta.

Assim, realizaram-se os experimentos seguintes com fases aquosas contendo  $\text{NaNO}_3$  na concentração de 1M, de modo a observar os efeitos com soluções as mais representativas possíveis.

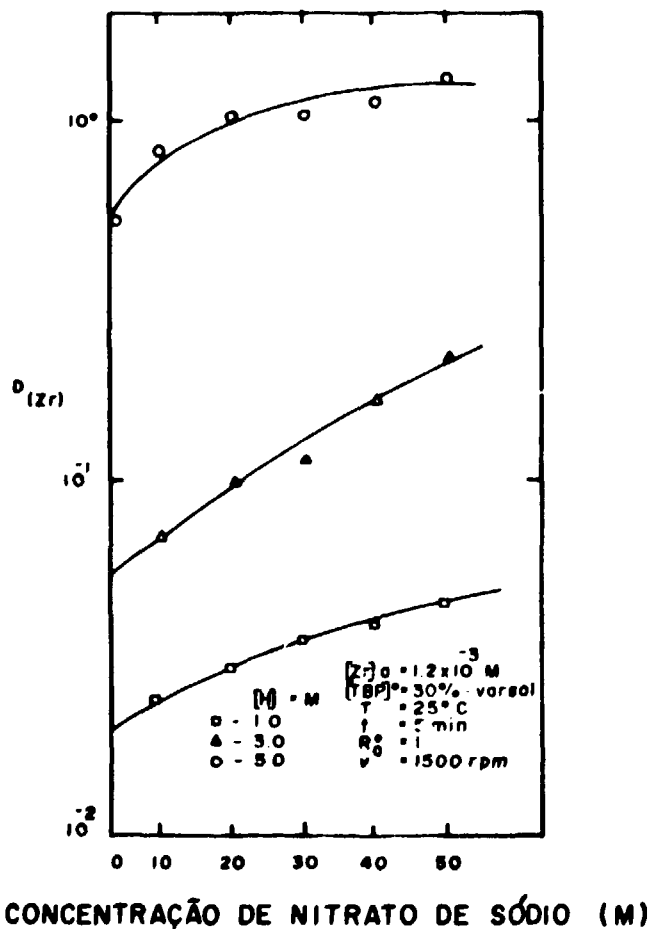


Figura 6 - Influência do Agente Solidificador Sobre a Extração do Zircônio com TBP 30% - Varsol

### III.7 - Efeito da Saturação do Solvente em $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ Sobre a Extração do Zircônio com TBP 30% - Varsol

Os experimentos foram realizados com as fases orgânicas contendo o solvato ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ TBP}$ ), obtidas a partir de uma extração (TBP 30%) prévia do nitrato de urânio de soluções puras de nitrato de urânio com acidez livre 5M. Nestas condições, a saturação do TBP é de aproximadamente 130 g de urânio por litro de solução orgânica e, em reprocessamento, usualmente a saturação é da ordem de 80% (que corresponde a 78 g U/L). Assim nestes experimentos utilizaram-se fases orgânicas contendo nitrato de urânio em concentração de até 75 g U/L.

Os resultados dos efeitos da saturação do TBP sobre a extração do zircônio encontra-se na Figura 7, onde se verifica que a distribuição do zircônio diminui, consideravelmente, à medida que a saturação do solvente aumenta.

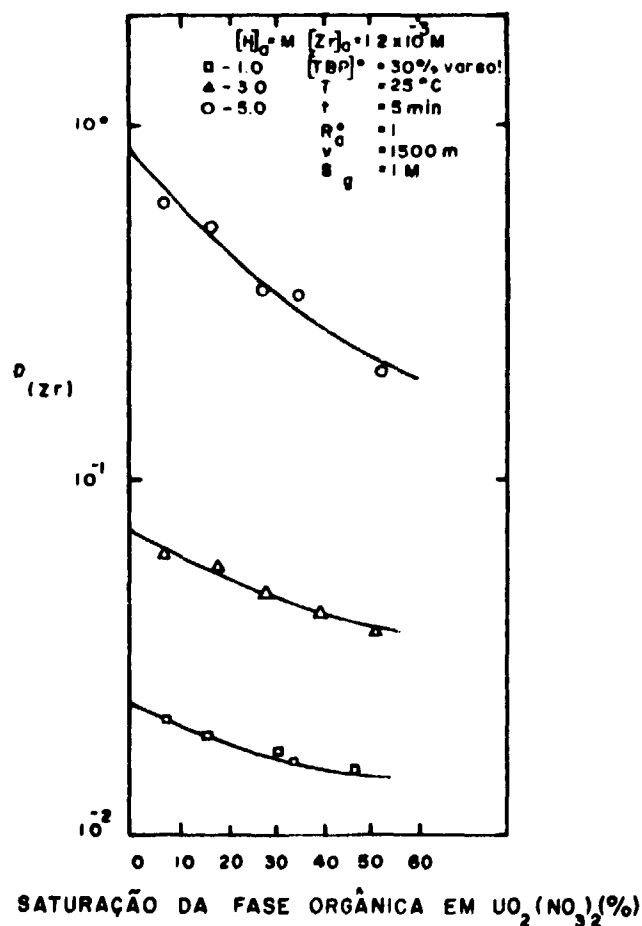


Figura 7 – Efeito da Saturação do Solvente com Nitrato de Urânio Sobre a Extração do Zircônio com TBP 30% – Varsol

### III.8 – Influência da Concentração dos Produtos de Degradação do Solvente na Extração do Zircônio Com TBP 30% – Varsol

Durante o tratamento do combustível irradiado ocorre a degradação do TBP e do diluente dando origem a produtos que afetam o comportamento de extração das espécies extraíveis pelo TBP. Por este motivo, há interesse em estudar o seu efeito sobre a distribuição do zircônio.

Os experimentos foram executados com a adição de uma mistura constituída por MPB e DBP nas fases orgânicas de TBP 30% – Varsol. As fases aquosas de alimentação foram de:

$$Zr_0 = 1,2 \times 10^{-3} M, H_0 = 1,3 \text{ e } 5 M \text{ e } S_0 = 1 M.$$

As faixas de concentração de MBP + DBP variou de  $10^{-3}$  a  $10^{-2} M$ , para contatos de 5 minutos, e 25 °C e 1500 rpm. Pela Figura 8, observa-se que há um aumento da distribuição do zircônio à medida em que a concentração de MBP + DBP aumenta.

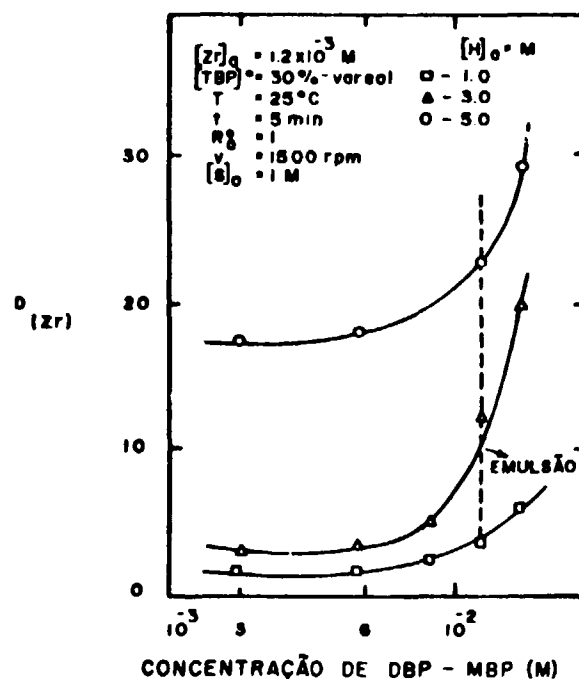


Figura 8 – Influência da Concentração dos Produtos de Degradação do TBP Sobre a Extração do Zircônio com TBP 30% – Varsol

#### IV – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho procurou-se estabelecer as condições que permitam uma maior descontaminação do urânio com relação ao zircônio, durante o processo Purex. Assim, as soluções utilizadas nos experimentos tiveram, sempre, uma composição aproximada daquelas do processo Purex. As concentrações das diferentes soluções usadas na parte experimental foram sempre baseadas no combustível padrão, tipo PWR.

No reprocessamento há um compromisso entre a descontaminação com relação aos produtos de fissão (Zr-Nb, Ru) e o rendimento de separação e purificação dos actinídios. É importante, portanto, que as condições sejam ajustadas para não ocorrer perdas nos produtos, mesmo que a descontaminação seja elevada.

Convém realizar a extração dos actinídios a partir de uma fase aquosa de alimentação em que a acidez livre se situa ao redor de 3 M. A concentração de actinídios também deve ser elevada pois, desta forma, haverá uma predominância de actinídios na fase orgânica não havendo disponibilidade de agente extrator para a extração do zircônio. Esta conclusão baseia-se nos valores obtidos nos experimentos realizados para a determinação do tempo de equilíbrio na extração do zircônio, do diagrama de equilíbrio e da influência da saturação da fase orgânica. Tais ensaios indicaram que a velocidade de formação do complexo Zr-TBP é superior à velocidade de reação do solvato U-TBP, portanto, há uma afinidade maior do TBP pelos actinídios.

Como conclusão importante do diagrama de equilíbrio tem-se a influência de acidez da fase aquosa de alimentação. Observou-se uma maior extração do zircônio no sentido de maiores concentrações de ácidos nítrico. Este comportamento também é observado na extração do urânio. Entretanto o rutênio, o outro produto de fissão também limitante no processo, tem um comportamento oposto. Assim, avaliando-se a distribuição do urânio ( $D_U = 4,00$ ), do zircônio ( $D_{Zr} = 0,05$ ) e do rutênio ( $D_{Ru} = 0,01$ ), pode-se estabelecer que uma concentração nítrica média é a mais indicada.

Quanto à etapa de lavagem da fase orgânica carregada, considerando-se o zircônio e o rutênio, sugere-se a realização de duas operações: a primeira em condições de alta acidez (em torno de 5M em  $\text{HNO}_3$ ) e à temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . A segunda seção de lavagem em condições de baixa acidez (em torno de 1M em  $\text{HNO}_3$ ) e um maior número de estágios de contactação. Este procedimento permite uma boa reversão do rutênio na primeira fase de lavagem e na segunda haverá a descontaminação do urânio com relação ao zircônio ( $D_{Zr} = 0,02$  para  $[\text{H}]_a = 1\text{M}$ ).

A concentração de TBP nas fases orgânicas pode ser de 20 ou 30% (v/v), nunca superior, pois há dificuldades de operação e formação de emulsões estáveis. O uso de maiores concentrações do extrator também leva a uma maior extração do zircônio ( $D_{Zr} = 0,01$  para  $\text{TBP}_o = 35\%$ ). Para fluxograma de tratamento de combustíveis com taxa de queima elevada, por exemplo, combustíveis de reatores rápidos, seria indicada a concentração de 20% de TBP na fase orgânica.

Nos ensaios em que se variou a relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica verificou-se que quanto menor a relação  $V_a/V_o$ , maior é a distribuição do zircônio. Recomenda-se que a seção de extração tenha uma relação ( $V_a/V_o$ ) 1:2 ( $D_{Zr} = 0,05$  para  $[\text{H}]_a = 3\text{M}$ ) e a lavagem relação 1:5 ( $D_{Zr} = 0,03$  para  $[\text{H}]_a = 1\text{M}$ ).

Quando existirem produtos de degradação nas soluções orgânicas haverá um aumento significativo na extração do zircônio. Experimentos realizados com adição de DBP e MBP na concentração de  $9 \times 10^{-3}\text{M}$  mostraram uma elevação de um fator de 100 na distribuição do zircônio. A presença de produtos de degradação é quase que uma constante no tratamento de combustíveis irradiados e, este problema só poderá ser contornado quando do desenvolvimento dos extratores rápidos de baixo tempo de contacto entre as fases líquidas.

#### IV.1 – Esquema Para o Tratamento do Combustível de Urânio Irradiado

Em conclusão aos estudos realizados neste trabalho, apresenta-se um esquema para o tratamento de um combustível PWR (Pressurized Water Reactor) com um grau de enriquecimento em  $^{235}\text{U}$  de 3,2%. A atividade gama correspondente ao  $^{95}\text{Zr}$  é da ordem de 10 a  $10^3\text{Ci/tU}$ .

O esquema proposto consta de dois ciclos de descontaminação para cada produto (U e Pu). No primeiro ciclo, faz-se a partição do plutônio e do urânio. O segundo ciclo é empregado para atingir o fator de descontaminação global do processo. Mas a descontaminação dos produtos nesses dois ciclos ainda não é suficiente para permitir a manipulação direta dos produtos. Portanto, é necessário que os produtos passem por ciclos de purificação final ("Tail-End").

O esquema apresentado (Figura 9) é uma variação do processo Purex "High Acid", no qual a lavagem da fase orgânica é realizada em duas etapas, com condições de acidez e de temperatura distintas. No primeiro contactor, a acidez de lavagem é 5M e a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , temperatura esta, insuficiente para que haja a degradação térmica do TBP.

Num segundo contactor promove-se a reversão do zircônio presente no solvente, com uma solução de ácido nítrico 1,0M.

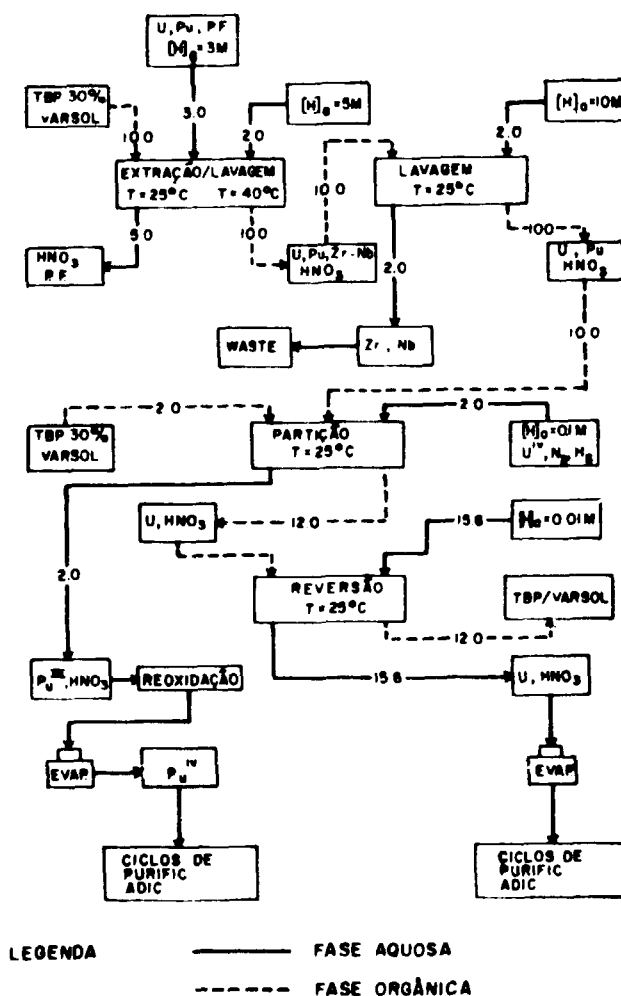


Figura 9 – Esquema para Tratamento de Elemento Combustível (P. W. R.) – Processo Purex Alterado

### ABSTRACT

This paper deals with the extraction behaviour of zirconium in TBP/diluent-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O systems. The main purpose is to increase the uranium decontamination factor by adjusting the extraction conditions so that zirconium extraction is kept at a minimum.

Equilibrium diagram, TBP concentration, aqueous: organic phases ratio, salting-out effects and uranium loading in the organic phase were the main factors studied. All the experiments have been carried out with zirconium in the 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-3</sup>M concentration range. The extractant degradation products influence upon zirconium behaviour was also verified.

With the data obtained it was possible to introduce some modification in the standard Purex flow-sheet with the increase of the decontamination of uranium product from zirconium.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. BLUMENTHAL, W. B. *The Chemical behaviour of zirconium*. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958.

(\*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN – CNEN/SP foram revistas e enquadradas na NB-88 de Associação Brasileira de Normas Técnicas.



2. EGOROV, G. F. Solvates of zirconium and hafnium nitrates with TBP. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **5**:503-5, 1960.
3. LEVITT, A. E. & FREUND, H. Extraction of zirconium by TBP. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(8):1545-49, 1956.
4. SINERGRIBOVA, O. A. & YAGODIN, G. A. Zirconium-hafnium separation. *At. Energy Rev.*, **4**:93-9, 1966.
5. SOLOVKIN, A. S. Thermodynamics of the extraction of zirconium, present in the monomeric state, from HNO<sub>3</sub> solutions by TBP. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **15**:983-4, 1970.

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP**  
**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros  
CEP 05508  
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011  
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR  
Telex – (011) 23592 · IPEN · BR