

TRATAMIENTO DE RESIDUOS LIQUIDOS GENERADOS EN LA
PRECIPITACION DE OXALATO DE PLUTONIO (III)

FOR

A. ESTEBAN, P. CASSANITI Y E.H. OROSCO

División Tecnología del Plutonio, Gerencia de
Desarrollo, Comisión Nacional de Energía Atómica
Buenos Aires, República Argentina

Trabajo a ser presentado a la XVIII Reunión Anual
de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear,
22-26 octubre de 1990 en Buenos Aires, Argentina.

Liquid Waste Processing from Electrodeposited Platinum Group Metals

By A. Calvez, P. Anwar, F. Hudson.

Defence Research Agency, Division of Technology and Planning

Raytheon West, Farnborough, Hampshire, GU14 7PH, UK.

Abstract

Platinum (III) oxalate filtrates contain about 0.2M oxalic acid, 0.05M ascorbic acid, 0.05M hydrazine, 1% nitric acid and 80-100 mg/l of platinum.

The developed treatment of liquid waste consists in two main steps:

a) Distillation to reduce up to 10% of the total volume and reducing to zero any organic matter. Then, the treated solution is suitable to adjust the platinum at the relevant level state by addition of hydrogen peroxide and the nitric acidity up to 5.6N.

b) Recovery and purification of platinum by anion exchange using two columns in series containing Dowex 1-X4 resin.

With the proposed process, it is possible to transform 30 l of filtrates with 30mg/l of Pt into 0.1 l of acidified solution with 15-20g/l of Pt.

This solution is suitable to be recycled in the Pt (III) oxalate precipitation process.

This process has several potential advantages over similar liquid waste treatments. These include:

- 1) It does not increase the liquid volume.
- 2) It consumes only few reagents.
- 3) The operations involved are simple, requiring limited handling and they are feasible to automation.
- 4) The Pt recovery factor is about 97%.

Tratamiento de Residuos Líquidos generados en
la Precipitación de Oxalato de Plutonio (III)

A. Esteban, P. Casanovi, R. Deana.

CONIC, Carrera de Desarrollo, División Tecnológica del Plutonio

Resumen

Los líquidos residuales generados en la precipitación con oxalato de plutonio (III) contienen ácido oxálico (0,25), ácido acético (0,02M), hidrácido (0,02M), ácido nítrico (III y 20-100 mg/l) de la cual se realiza un control de calidad para el tratamiento de estos residuos líquidos.

En la primera, mediante filtración y calentamiento a 100°C, se logra reducir el volumen hasta el 10% de su volumen inicial y controlar las sustancias orgánicas presentes. Luego, se acidifica la solución con ácido nítrico, con esta operación, el estado de oxidación del Pu a (IV) y la concentración de ácido nítrico a 0,6N.

En la segunda etapa se realiza la recuperación y reutilización del plutonio, mediante dos columnas de intercambio iónico en serie, de resina Dowex I-X4.

Con este tratamiento puede transformarse un volumen de 30 litros de residuos líquidos, con alrededor de 1,5 gramos de plutonio (40 mg/l), en una solución acuosa de oxalato de plutonio entre 0,1 litros y un contenido de plutonio entre 15 - 30 g/l.

Esta solución es apta para ser reciclada directamente en el proceso de precipitación de oxalato de plutonio (III).

El procedimiento propuesto no aumenta el volumen de residuos, con los reactivos y aporta parcialmente los beneficios comparativo con otros métodos generados. Incluye operaciones con poco equipamiento, relativamente sencillas y fáciles de ser automatizadas. El factor de recuperación del plutonio es alrededor del 99%.

TRATAMIENTOS DE RESIDUOS LIQUIDOS GENERADOS EN LA PRECIPITACION DE OXALATO DE Pu III

A. Esteban, E.H. Orosco, P. Cassanítí,
Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Desarrollo, Div. TecnoPu

RESUMEN

Se describe un procedimiento para tratar los residuos líquidos generados en la precipitación de oxalato de Pu III, que consta de dos etapas principales. En la primera, mediante destilación y calentamiento a reflujo, se logra reducir el volumen hasta el 10% de su valor inicial y destruir las sustancias orgánicas presentes (hidrazina, ácido ascórbico y ácido oxálico). Luego, se acondiciona la solución concentrada ajustando, con H_2O_2 , el estado de oxidación del Pu a IV y la concentración de NO_3H a 8,6 M.

En la segunda etapa se realiza la recuperación y purificación del Pu mediante dos columnas de intercambio iónico en serie, con resina DOWEX 1 x 4.

1. INTRODUCCION

El método de conversión de Pu, vía oxalato de Pu III, fue estudiado en la Facilidad Alfa con vistas a su eventual aplicación en la planta. Las ventajas encontradas podrían decidir su utilización y, en ese caso, será necesario contar con un método adecuado para el tratamiento de los residuos líquidos que se generen, dado que su composición química no permite aplicarles algún tratamiento general.

Estos líquidos residuales contienen ácido oxálico (0,2 M), ácido ascórbico (0,09 M) e hidrazina (0,05 M) en medio nítrico 1 M, además del Pu, cuyo contenido puede variar entre 20 y 100 mg/l en condiciones normales y aún mayores en caso de inconvenientes en el proceso.

2. DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

En la Fig. 1 se puede apreciar un diagrama del procedimiento, con las composiciones aproximadas de las soluciones después de cada etapa y los controles analíticos propuestos.

2.1 Concentración del líquido residual

El primer paso es la concentración de la solución original hasta el

FIGURA 1

[Pu]=20-100 mg/l
 Refiltrado 3 días=20-40 mg/l
 [NO₃H]=1 M
 [Ac.Oxálico]=0.2 M
 [Ac.Ascorbico]=0.09 M
 [Hidrazina]=0.05 M
 V₀= 5.4 l (1 lote)
 (1 lote=150 gr Pu/2 lt.sol.)

Líquido Residual
 de
 Precipit. Oxalato

Destilación
 hasta 10 % de V₀

Gases → N₂, H₂O,
 NO, CO₂

Destilado

Reflujo
 2-4 hs. Hasta
 no gases!

Gases

1ª Fracción=temp.: 100-101°C
 V₁=3.78 l. (70% V₀) [NO₃H] 0.1M (a)

2ª Fracción=temp.: 102-120°C
 V₂=1.08 l (20% V₀) [NO₃H]=0.2-0.5 M (b)

[Fe]=0.2-1.0 gr/l
 a Pu=0.1-0.5 gr
 [NO₃H]=6-8 M
 [Ac.Oxálico]=Trazas
 Impurezas=Varias
 Productos Descomp.
 Ac.Ascorbico
 V₃=0.54 lt.

Sol. Concent.
 Aprox. 10 Veces

H₂O₂ 35%
 1 ml.

Ajuste del Est.
 Oxidación

Análisis= (Pu VI) y Acidez Libre

NO₃H 15 M
 0.22-0.05 l

Ajuste Molaridad a 8.6 M

[NO₃H]=8.6 M V₄=0.761-0.591 l
 a Pu=0.1-0.5gr Impur.Varias

Solución
 Acondicionada
 para Inter.Iónico

NO₃H:1,3,5,6 y 8.6 M
 4 Vol.= 100 ml.

Junta= 5-7 sol.acondicionadas

Vol.Resina=25 cc
 Capacidad=70 mg/cc
 Capac.Total=1.7 g Pu

Siembra Columna I.I.

Acondic. Columnas de I.I.

NO₃H =0.6 M
 3 Vol=75 ml

Lavado

liq.de siembra
 (Pu residual)
 liq.Lavado

líquidos Acond. Col.

NO₃H 0.3M+H₂SO₄ 0.5M
 4 Vol= 100 ml.

Elusión

[NO₃H] ≈ 8.6 M, impurezas
 V₅= 3.98-3.13 l (c)

Cont.de Pu

Solución
 de
 Pu.Purificada

aPu=0.5-1.4 g
 V_f= 75-100 ml (d)
 [Pu]= 5-19 g/l

el 10% de su volumen inicial, que puede realizarse en un equipo como el que se muestra en la Fig. 2.

Al principio se produce una gran liberación de gases originados en la descomposición de la hidrazina y el ácido ascórbico. La solución cambia su coloración oscureciéndose hasta un marrón intenso y luego se aclara hasta un amarillo-naranja. La trampa intermedia, en el equipo, evita salpicaduras y arrastre de la solución por los gases liberados. Abriendo el robinete lateral se puede destilar y, estando cerrado, se puede calentar a reflujo.

El destilado puede recogerse en fracciones separadas, controlando la temperatura de destilación.

La primera fracción, entre 100-101°C representa alrededor del 70% del volumen inicial y es agua acidulada con una concentración de NO_3H menor que 0,1 M. Mientras que la segunda, que destila entre 102-120°C y representa el 20%, es una solución diluída de NO_3H entre 0,2-0,5 M que puede ser reutilizada en la elusión de la columna de intercambio iónico y en otros usos posteriores.

El residuo de la destilación tiene una concentración de NO_3H entre 6-8 M. Al enfriarse cristaliza ácido oxálico pero, manteniéndolo en reflujo durante 2-4 hs, se logra completar la descomposición del oxalato que se visualiza fácilmente colocando un burbujeador a la salida del refrigerante y observando cuando cesa la liberación de gases.

2.2 Acondicionamiento de la solución

El Pu contenido en la solución concentrada está mayoritariamente como Pu IV, pero una pequeña fracción puede estar como Pu VI. Se requiere, entonces, un ajuste del estado de oxidación a Pu IV que se hace agregando 1 ml de H_2O_2 al 35%. Se agita, se deja estar una noche y luego se calienta moderadamente la solución durante 30 minutos para destruir el exceso de H_2O_2 .

El Pu VI tiene una fuerte banda de absorción a 829 nm, lo que permite detectarlo rápidamente registrando un espectro de absorción en esa zona, aunque se encuentre a nivel de trazas en presencia de Pu IV y otros elementos.

En este punto, es necesario controlar también la acidez libre para luego poder ajustar la molaridad a 8,6 M agregando la cantidad necesaria

de NO_3H 15 M. De esta forma, se tiene la solución acondicionada para la separación y purificación del Pu por pasaje a través de la resina de intercambio aniónico.

2.3 Características y preparación de las columnas de intercambio iónico

Se usan dos columnas (A y B), tipo cuello de cisne, colocadas en serie y calefaccionadas mediante una cinta calefactora entre $50-60^\circ$

En la Fig. 3 puede apreciarse un esquema con las dimensiones y disposición de las mismas.

El diseño, con el tubo capilar en forma de cuello de cisne, regula la velocidad de pasaje del líquido por si solo, sin necesidad de válvulas y evita el secado de la resina durante las operaciones, en caso de vaciarse el depósito superior.

El volumen del lecho de resina en cada columna es 25 cc, con una capacidad de retención de alrededor de 70 mg Pu/cc. La resina utilizada es la DOWEX 1-X4, 50-100 Mesh, acondicionada en la forma de nitrato por pasajes sucesivos de un volumen (25 cc) de NO_3H 3,5-6-8,6 M.

La disposición en serie de dos columnas permite aprovechar al máximo la capacidad total de la resina, porque la columna A se carga con Pu en su totalidad, hasta que la franja verde de absorción llegue al extremo inferior. Las pequeñas cantidades de Pu que podrían atravesar totalmente la columna A en estas condiciones, durante la siembra y lavados, son retenidos por la columna B.

La calefacción entre $50-60^\circ\text{C}$ de las columnas aumenta la capacidad de la resina y las velocidades de absorción y desorción del Pu, mejorando notablemente su rendimiento.

2.4 Tratamiento con resinas de intercambio iónico

Con las resinas ajustadas a 8,6 M en NO_3H se puede iniciar la siembra de las soluciones acondicionadas. La velocidad de siembra es, aproximadamente, 1 gota/seg (3 ml/minuto), regulada por el diámetro del tubo capilar. Pueden sembrarse tantos lotes de soluciones acondicionadas (5 o más) hasta que la masa total de Pu absorbida alcance un valor cercano a 1,7 g correspondiente a la capacidad total de la resina contenida en la columna A. Observando además, la llegada de la franja verde de adsorción del Pu al extremo inferior de la columna. La siembra es la etapa más lenta del procedimiento dado que, sembrar

5 lotes de soluciones acondicionadas que representan de 3-3,8 lt, insume entre 16 y 21 h considerando una velocidad aproximada de 3 ml/min. De todas maneras, el proceso no requiere operaciones continuas pudiéndose, además, automatizar el drenaje de la solución hacia la columna, con lo que bastará con simples controles visuales para asegurarse el correcto desarrollo de la siembra.

La etapa siguiente es el lavado con NO_3H 8,6 M, tres volúmenes de resina (75 cc) es suficiente porque las impurezas presentes no se absorben, pasando completamente durante la siembra y el primer o segundo volumen de lavado.

Luego, se pasa un volumen (25 cc) de NO_3H 0,3 M para bajar la concentración de NO_3H en la columna A, antes de proceder a la elusión.

Para realizar la elusión se separan las dos columnas colocando debajo de la A, que contiene el Pu absorbido, un recipiente adecuado para coleccionar la solución de Pu purificada. Se pasan entonces dos volúmenes de una solución que es 0,3 M en NO_3H y 0,5 M en hidroxilamina, preferentemente nitrato para no aportar otro anión como impureza. El Pu es reducido al estado de oxidación III y se logra su elusión en un volumen menor. Se completa esta etapa pasando un volumen más de NO_3H 0,3 M o dos en caso de ser necesario.

Es recomendable hacer análisis de Pu residual en los líquidos de siembra y lavados, para controlar el correcto desempeño de la resina y, en la parte final de la elusión para verificar si ésta se ha completado. De esta forma se obtiene la solución final de Pu purificada con una concentración entre 15-20 g/l en un volumen final de 0,08-0,10 lt. Esta solución puede reciclarse adicionándosela directamente a la solución de alimentación de la precipitación de oxalato de Pu III.

Para acondicionar las resinas para la siguiente recuperación, se invierten las posiciones de las columnas, quedando la B arriba de la A, se pasa un volumen de NO_3H 8,6 M y el sistema ya queda listo para una nueva siembra, a llevarse a cabo en la columna B que contendrá las pérdidas de Pu producidas en la recuperación anterior.

3. CONCLUSIONES

El procedimiento puesto a punto es adecuado para el tratamiento de los residuos líquidos generados en la precipitación de oxalato de Pu III. Entre las ventajas que presenta, pueden enumerarse:

- a) No aumenta el volumen de los residuos.
- b) Consume muy pocos reactivos.
- c) Insume menores tiempos que otros métodos posibles de aplicar.
- d) Requiere operaciones de poco manipuleo, relativamente sencillas, viables de automatización.
- e) La solución de Pu purificada que se obtiene puede alimentar directamente el proceso de precipitación de oxalato de Pu III.
- f) Permite la recuperación de NO_3H (c) por destilación, con un importante ahorro de insumos.
- g) El factor de recuperación del Pu es alrededor del 99%.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) E.J. WHEELWRIGHT, Anion exchange recovery of Pu from the Hanford 234-5 Building button line. USAEC HW-75309.
- 2) Precipitación de oxalato de Pu III y calcinación a PuO_2 . Informe Técnico 01/89, Div.TecnoPu, XVII Reunión Cient.AATN, 1989.
- 3) E. RUSSELL. Anion exchange recovery of Pu from reduction residues. USAEC DP-447.

