

## ELIMINACION DE URANIO DE SOLUCIONES ORGANICAS DEL PROCESO PUREX

Dell'occhio, L.; Dupetit, G.; Pascale, A; Vicens, H.

GERENCIA PROCESOS QUIMICOS - COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

### INTRODUCCION

Con la técnica de los depósitos moleculares, es posible electrodepositar compuestos químicos inorgánicos a partir de soluciones orgánicas de los mismos.

Esta técnica es útil particularmente para: torio, uranio, plutonio, cobalto, cesio, Fe, Zn y elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras, entre otros.

En las aplicaciones tradicionales de dicha técnica, a partir de sales inorgánicas (generalmente nitratos, cloruros o sulfatos) en solventes orgánicos polares tales como isopropanol, acetona o isobutanol, por aplicación de alta tensión se obtienen depósitos uniformes de la sal inorgánica disuelta.

### OBJETIVOS

En nuestro caso en particular hemos aplicado la técnica a soluciones de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  - isopropanol,  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  - acetona,  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  - isopropanol y a soluciones de TBP- $UO_2(NO_3)_2$  - isopropanol.

En cada uno de los casos ha sido necesario seleccionar los siguientes parámetros: Voltaje de operación, tiempo de depósito, corriente, características de la solución (concentración de distintos componentes, pH, contenido de agua), material del cátodo, influencia de la temperatura, velocidad de agitación, etc.

El criterio aplicado a la selección de los parámetros depende del objetivo buscado. A saber:

- Preparación de fuentes para medición (uniformidad del depósito).
- Obtención del máximo rendimiento de electrodeposición (agotamiento de soluciones residuales).
- Determinar la cuantitatividad del método.

### DESARROLLO DEL TRABAJO

En los casos en que se trabajó con soluciones de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ , nuestro objetivo fue la fabricación de fuentes de U y Th para ser irradiadas en columna térmica a fin de medir secciones eficaces de fisión, obteniéndose resultados satisfactorios en la preparación de dichas fuentes.

En el Cuadro N° I se sintetizan los resultados obtenidos. Ante la proximidad de la puesta en marcha del proyecto

L.P.R., durante la cual, seguramente, la carga de trabajo del Laboratorio de Química Analítica generará soluciones residuales orgánicas contaminadas con U, y, considerando además, los residuos similares a tratar en el Laboratorio de Uranio enriquecido, nuestro interés se ha centralizado, en el estudio del comportamiento de las soluciones de  $\text{TBP-UO}_2(\text{NO}_3)_2$  - dodecano en isopropanol.

La selección de los parámetros operativos se hizo en base a los siguientes criterios:

- a) Material del cátodo: En todas las experiencias se usaron fuentes de cobre electropulidos con ácido ortofosfórico (60% a 85%), dado que la experiencia con los depósitos moleculares del sistema  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - isopropanol, indica mayores rendimientos para fuentes de cobre y aluminio que presenten superficies eléctricamente activas con poble acabado superficial.
- b) Velocidad de agitación y sistema de refrigeración: En los estudios iniciales, a fin de evaluar la viabilidad del método, no se utilizaron ni la agitación ni la refrigeración. De todos modos, la implementación de los mismos optimizarán la performance de la electrodeposición.

En algunos casos se indicó la evolución de la temperatura de la solución con una termocupla de Cr-Al asociada a un tester Multimeter 5030.

Partiendo de estas condiciones se efectuaron las experiencias que a continuación se detallan a fin de seleccionar los restantes parámetros de operación.

- 1) Determinación del voltaje de operación: En el Gráfico N° II se presenta la curva de tensión en celda de acrílico bajo las siguientes condiciones de operación:

Solución de trabajo: Solución concentrada típica de proceso (conc. 84 mg/ml) disuelta en alcohol isopropílico).

Conc. = 0,37 mg/ml.

Volumen de trabajo: 4,5 ml.

Material del ánodo: Platino en configuración L.

Tiempo de depósito: 20 minutos.

pH: 4,5

En la gráfica se observa un máximo de actividad correspondiente a 800 Volts y dos plateau correspondientes a los intervalos 270-370 V y 420-550 V. La presencia de ambos plateau puede deberse a distintos grados de complejamiento de la molécula de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  con el alcohol isopropílico. La caída del rendimiento a voltajes superiores a los 800 V se atribuye a un calentamiento severo de la solución que alcanza el punto de ebullición.

En todos los casos el comportamiento de la corriente fue decreciente indicándose en cada punto de la curva de tensión la corriente inicial medida por la caída de tensión a través de una resistencia calibrada de 100,05  $\Omega$ .

Dado que el objetivo de este estudio es lograr el máximo

rendimiento, el voltaje de operación seleccionado es de 800 Volts, pero para trabajar en este punto de la curva se requiere una fuente de tensión muy estable.

- 2) Selección del tiempo de operación: En el Gráfico N° III, se presenta el rendimiento de la electrodeposición (evaluado por la actividad  $\alpha$  de la fuente) para los tres voltajes de interés obtenidos del Gráfico N° I. En esta figura se observan:

- 2.1) Diferencia de rendimiento a los distintos voltajes.
- 2.2) Con tiempos del orden de 37 minutos se obtiene un 90% del máximo rendimiento para el voltaje de operación seleccionado (800 V).

Esta curva se obtuvo en condiciones similares a la anterior.

- 3) Determinación de la curva rendimiento versus concentración: A partir de una solución valorada (conc. 474,8  $\mu\text{g/ml}$ ) del sistema TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  - dodecano isopropanol, se prepararon distintas diluciones en isopropanol.

La metodología seguida para el cálculo de rendimiento de electrodeposición se esquematiza en el Gráfico N° IV.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla N° 2, en la que se puede apreciar que en las muestras diluidas 68 y 69 el balance de masa obtenido experimentalmente coincide con el valor teórico de carga en forma razonable.

En la misma tabla se puede apreciar que las muestras más concentradas existen discrepancias entre los totales teóricos cargados y el experimental medido. Estas diferencias se pueden atribuir a un exceso de material depositado por unidad de área en la primera electrodeposición, falsando la medición de su actividad  $\alpha$  por autoabsorción.

Adoptando este criterio como la principal causa del error se pueden corregir los rendimientos obteniéndose la curva punteada de la Gráfica N° 2.

En el caso de la muestra 70 que es la más concentrada, el rendimiento corregido es optimista porque la solución en esas condiciones de trabajo alcanzó la temperatura de ebullición provocando pérdidas por salpicaduras que no han sido consideradas en el balance.

En la gráfica de rendimiento se aprecia que para un intervalo suficientemente amplio se obtiene altos rendimientos en la eliminación de uranio de las alícuotas de las soluciones orgánicas.

La desventaja de trabajar a elevada dilución con alcohol isopropílico limita los volúmenes de solución a tratar y lo encarece.

Ahora bien, considerando la diferencia en los puntos de ebullición de los componentes orgánicos se puede recuperar el alcohol con una destilación, lo que disminuye el consumo.

Cuando se trabaja con soluciones orgánicas diluidas, concentraciones de U del orden de los 14 mg/l. se puede variar

La relación de volúmenes de solución orgánica a tratar y alcohol isopropílico hasta alcanzar una relación 1:1, manteniéndose la conductividad de la solución.

En todas las experiencias que presentamos hasta el momento se operó a voltaje constante, pero es posible hacerlo a potencia constante, obteniéndose mejores rendimientos con tiempo de operación más corto, pero se presentan problemas de ebullición que hay que solucionarlos.

#### 4. EQUIPOS UTILIZADOS

En estas experiencias se usó una fuente de tensión estabilizada S-400 con actitud para trabajar a voltaje constante (de 0 a 1000 V), potencia constante (0 a 200 W) o corriente constante (0 a 200 mA).

Para la medición de la actividad alfa se usó el contador SAC-4 marca EBERLINE, con detector de centelleo  $SZn(Ag)$ .

TABLA N: I

SAL	SOLVENTE	TENSION	CONCENTRACION	ANODO	CATODO	CELDA	CORRIENTE	$\eta$ %	
$(NO_3)_4Th \cdot 4H_2O$	Acetona	400V	$\approx 600 \mu g/ml$	Al disco	Al (p.m)	Horizontal	1.80 mA Decreciente	2 % tD < 1'	Calentamiento Depositos adherentes Descomposición del solvente
$(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$	Isopropanol	500V	$\approx 600 \mu g/ml$	Al disco	Al (p.m)	Horizontal	1.80 mA Creciente	5 % tD < 1'	Calentamiento Deposito poco repetitivo
$(NO_3)_4Th \cdot 4H_2O$	Isopropanol	400V	175 $\mu g/ml$	Al disco	Al (p.m)	Horizontal	1.10 mA Creciente inicialmente	15 % tD < 8'	Depositos adherentes repetitivos Exceso de H <sub>2</sub> O produce cuarteamiento
$(NO_3)_4Th \cdot 4H_2O$	Isopropanol	400V	200 $\mu g/ml$	Pt (L)	Al (e.p)	Vertical	1.5 mA Creciente Inicialmente	13 % tD $\approx 8'$	Depositos menos adherentes Exceso de H <sub>2</sub> O produce cuarteamiento
$(NO_3)_4Th \cdot 4H_2O$	Isopropanol	400V	200 $\mu g/ml$	Pt (L)	Alinox (a.g)	Vertical	1.46 mA Creciente Inicialmente	9 % tD $\approx 8'$	Pérdida de adherencia respecto a Al pulido mecánico
$(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$	Isopropanol	700V	200 $\mu g/ml$	Pt (L)	Al (p.m)	Vertical	1.1 mA Creciente	40 % tD $\approx 25'$	Depositos adherentes y uniformes

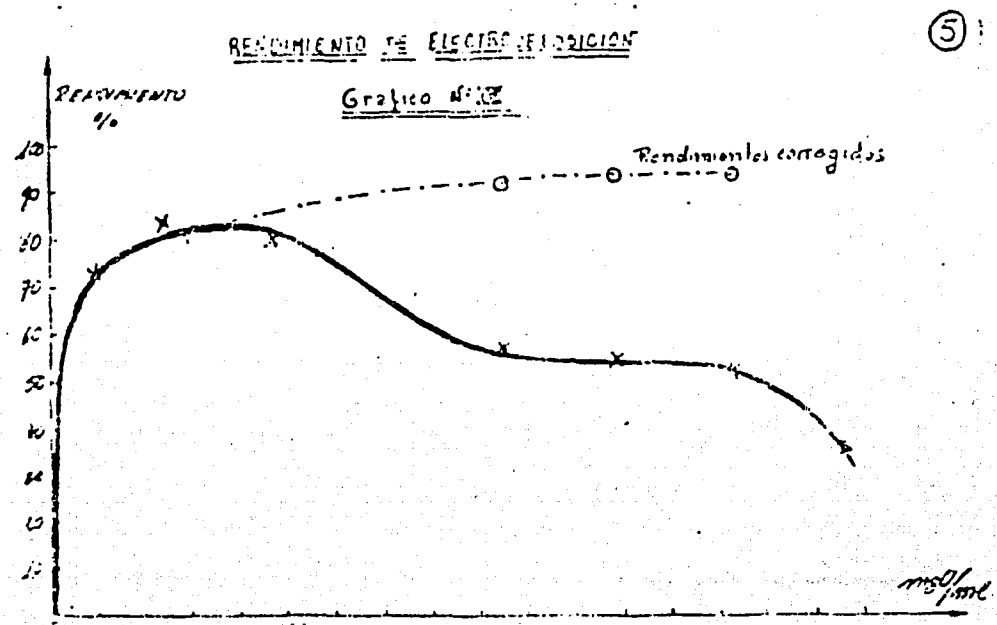
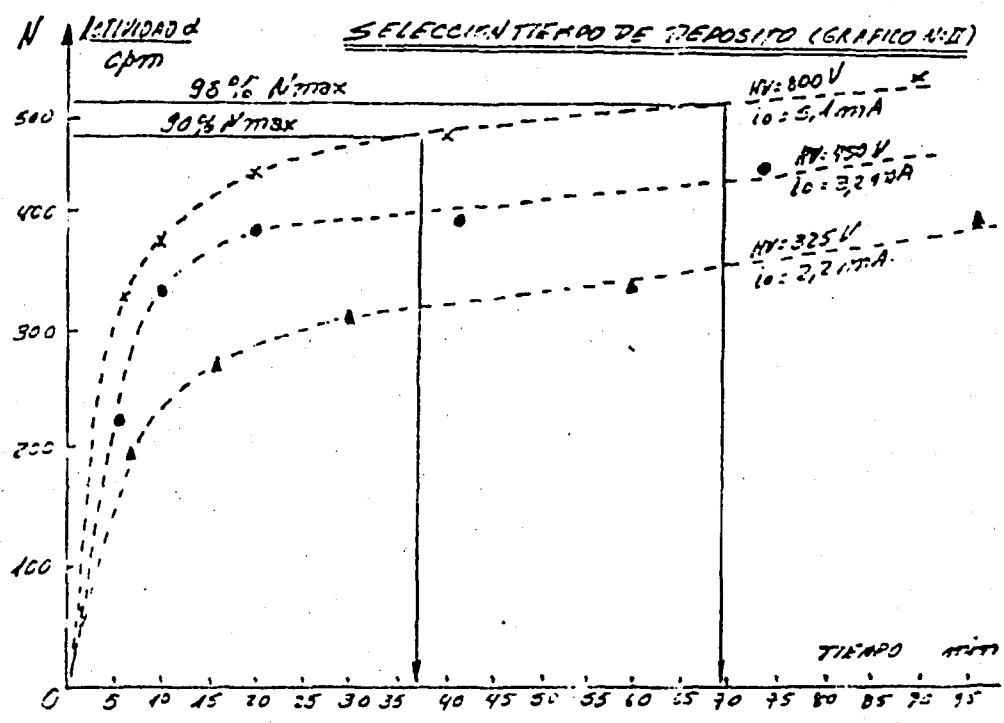
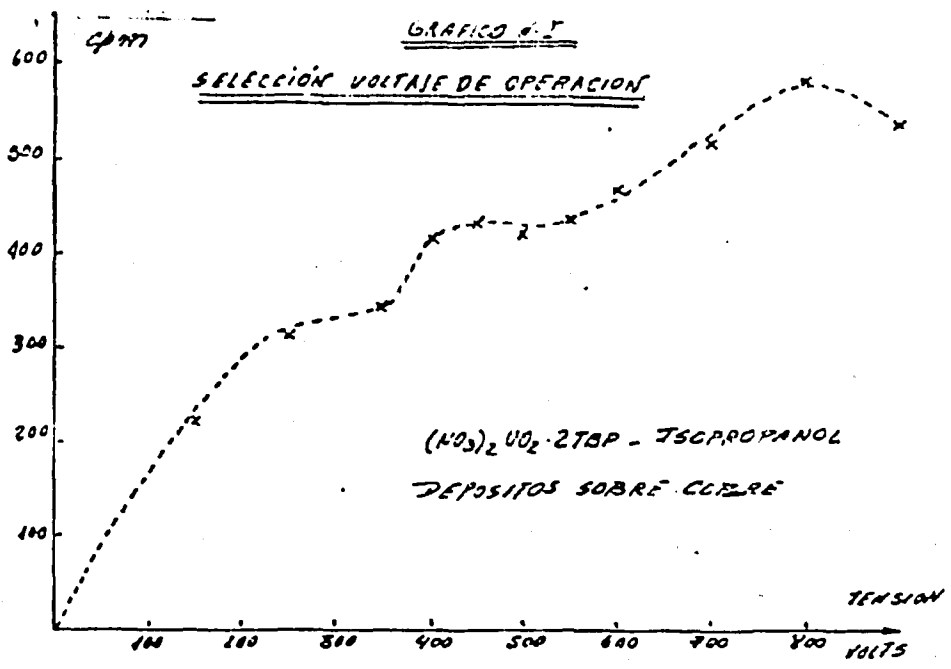
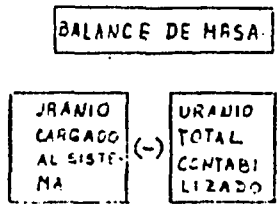
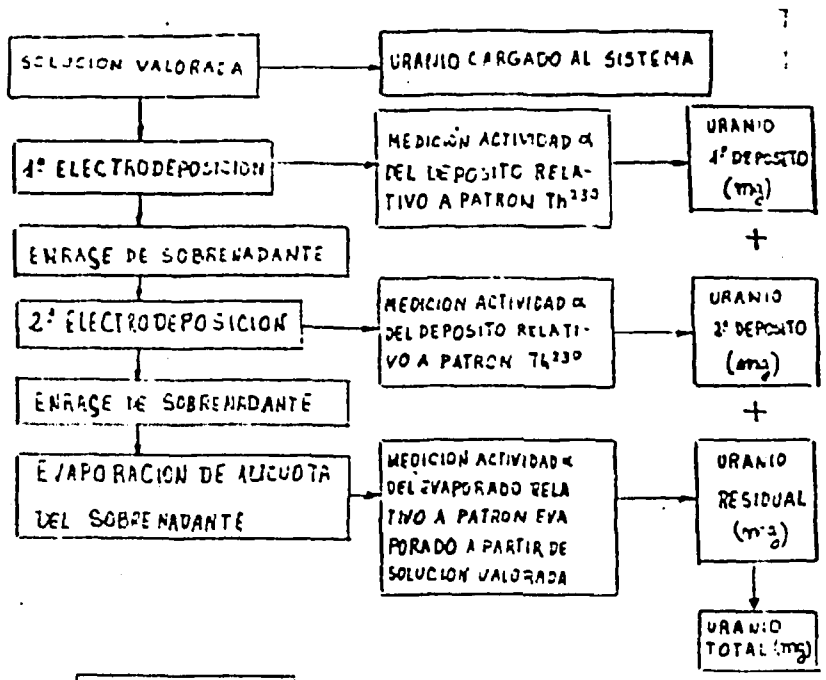


GRAFICO N° 27

METODOLOGIA PARA EL CALCULO DE RENDIMIENTOS



> 1 ⇒ CORRECCION POR AUTOABSORCION CONFIRMACION REQUIERE DETERMINACION INDEPENDIENTE DE LA MASA DEL PRIMER DEPOSITO A FIN DE DETERMINAR LAS PERDIDAS  
 = 0 CIERRE DE BALANCE.  
 < 1 ERROR DE CARGA

TABLA N° 27

CONCENTRACION	1° ELECTRODEP.	2° ELECTRODEP.	EVAPORACION	TOTAL CONTABILIZADO	TOTAL CARGA	RENDIMIENTO ESTRECCION	1° ELECTRODEP. RESIDUA	RENDIMIENTO CORREGIDO	Muestra
0,019	0,063	0,005	-	0,073	0,094	72,3	-	72,3	72
0,047	0,199	0,007	0,032	0,238	0,237	84,1	-	84,1	69
0,095	0,384	0,024	0,079	0,487	0,474	80,3	-	80,3	68
0,190	0,540	0,034	0,044	0,618	0,449	56,9	0,274	92,0	66
0,237	0,644	0,012	0,061	0,717	1,187	54,2	1,114	93,8	71
0,285	0,741	0,030	0,054	0,825	1,424	52,0	1,337	93,9	67
0,332	0,599	0,045	0,103	0,754	1,651	36,0	NO SE CORRIGE POR SOLUCION		70
mg/ml	mg U	mg U	mg U	mg U	mg U	%	mg U	%	