



**USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO PELO
PROCESSO DE COLUNAS PULSADAS EM OPERAÇÃO NO
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**

J. MONTEIRO FRANÇA JR.

PUBLICAÇÃO IEA N.º

217

Outubro — 1972

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

**USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO PELO
PROCESSO DE COLUNAS PULSADAS EM OPERAÇÃO NO
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**

33246

J. Monteiro França Jr.

**Departamento de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 277
Outubro - 1972**

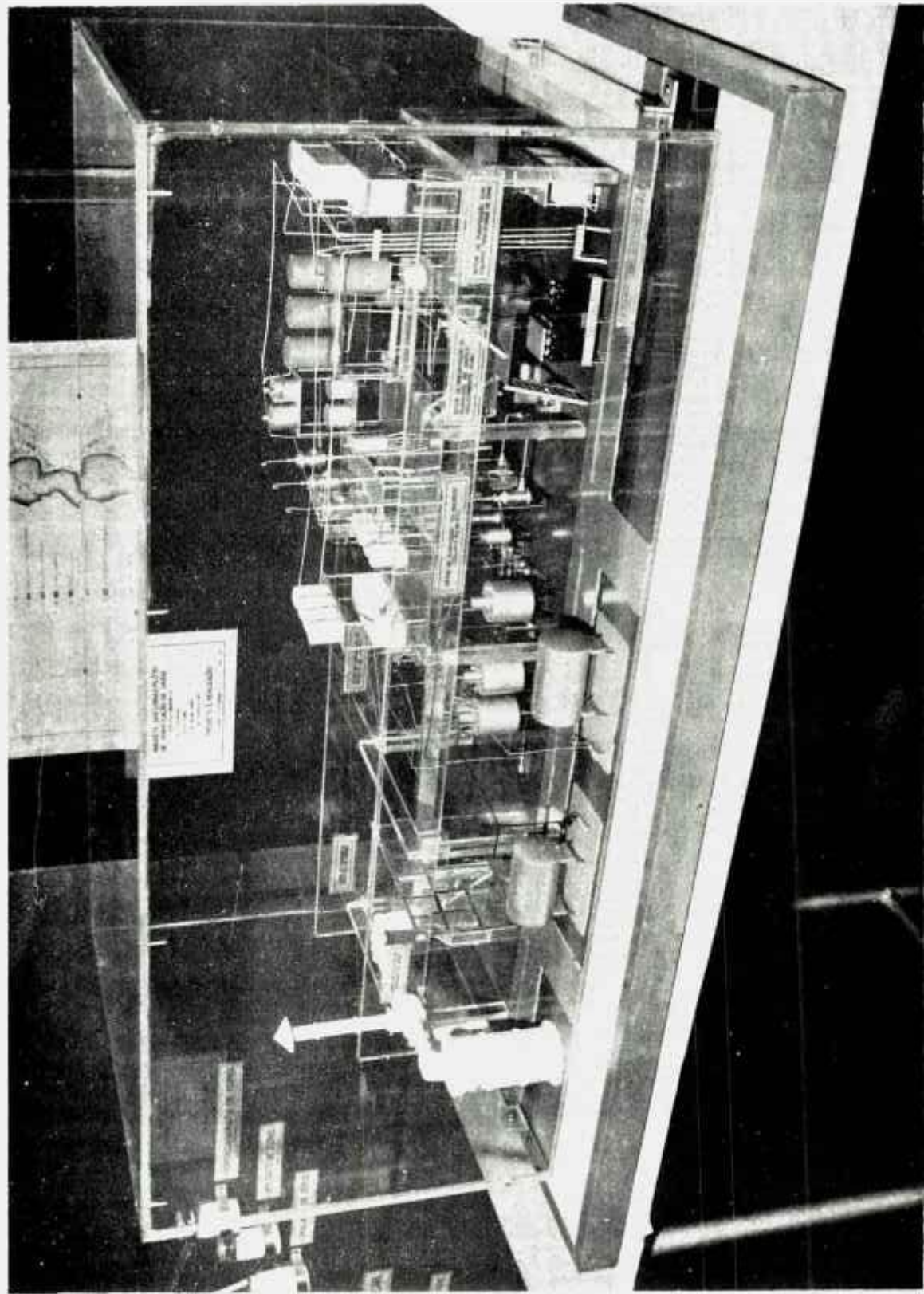
Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng.º Roberto N. Jafet – **Presidente**
Prof.Dr.Emilio Mattar – **Vice-Presidente**
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng.º Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni



USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR COLUNAS PULSADAS. MAQUETE EM ESCALA 1 : 25

USINA PILOTO DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO PELO PROCESSO DE COLUNAS PULSADAS EM OPERAÇÃO NO INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

J. Monteiro França Jr.

RESUMO

Neste relatório descreve - se a unidade piloto de purificação de urânio por colunas pulsadas de placas perfuradas, operando com extração por solvente, e que está em operação no Departamento de Engenharia Química do IEA, tendo produzido até a presente data cerca de 11.000kg de Diuranato de Amônio.

Descreve - se em detalhe:

- a) - A dissolução e digestão do concentrado de urânio (DUS) para a preparação do nitrato de urânio a ser purificado.
- b) - O funcionamento das 3 colunas que constituem o Setor II (purificação), nas operações de extração, lavagem e reextração. Neste item faz - se referência ao número de estágios e equilíbrio das colunas com a apresentação dos respectivos gráficos.
- c) - A precipitação do diuranato de amônio puro, como produto final produzido pela usina, em processos contínuo e descontínuo, apresentando - se as características de purezas e outras qualidades do produto final em comparação com diuranatos de outras procedências.
- d) - O tratamento da FO na saída da coluna de reextração, por operação contínua, para aproveitamento do urânio residual e liberar a FO para ser reciclada no processo.
- e) - A recuperação do urânio dos diversos efluentes aquosos.

Também se descreve o painel de comando, assim como o suporte analítico dado durante o processo.

Finalmente, apresenta - se um levantamento do custo estimado do produto obtido, terminando o relatório com comentários sobre as observações feitas durante o funcionamento da usina.

I - Introdução

O ciclo do urânio, como combustível nuclear, se inicia com lixiviação do mineral uranífero, obtendo - se o concentrado (por exemplo diuranato de sódio) também conhecido por "yellow cake", a purificação deste até chegar a um produto de alta pureza, como por exemplo o diuranato de amônio ou o trióxido (UO_3) e depois, até a fabricação do elemento combustível. O ciclo pode incluir ainda vários outros produtos intermediários ou finais, como UO_2 , UC, UF_4 , U_{met} e UF_6 .

Não obstante o grande número de operações que demanda a obtenção de um produto final de urânio, qualquer que ele seja, não terá nenhum valor como material destinado à fabricação de elementos combustíveis se não tiver passado pela fase de purificação. Ela é, portanto, considerada essencial para os vários tipos de combustíveis nucleares, seja no ciclo do urânio ou do tório.

A linha de purificação chamada "convencional" é a que adota um solvente orgânico para extrair seletivamente o urânio de suas soluções aquosas e prossegue até obter o Diuranato de Amônio (DUA) de alta pureza, com o que encerra o ciclo da purificação.

Alguns países, notadamente os anglo-saxões, não seguem a linha do DUA, passando diretamente do nitrato de urânio purificado, ao UO_3 e daí, seguindo o ciclo. É o chamado processo de "desnitração".

Fugindo à regra geral, uma empresa dos USA (a Allied Chemical Co., de Metrópolis) adota um processo totalmente diferente. Baseia-se em reações gás-sólido em leitos fluidizados partindo do concentrado e indo até o UF_6 . Passa pelo UF_4 porém, sem isolá-lo. A destilação do UF_6 final permite eliminar as impurezas que ainda persistirem apesar das eficientes separações ocorridas durante o processo^(3, 6).

O urânio, sob a forma de diuranato de sódio (DUS), tal como é, geralmente preparado, quando extraído de seus minerais, inclusive da areia monazita da qual é um sub-produto, não pode ser utilizado para fins nucleares em face do seu elevado índice de impurezas. Em vista disso, é forçosa a remoção das mesmas, de modo que a sua permanência, junto ao urânio, se limite a partes por milhão (ppm), e, para alguns elementos, até a frações de ppm, como é o caso do B, Cd, Dy, Gd, Sm e Eu.

Os países mais avançados desenvolveram processos para purificação de urânio e seus técnicos lançaram mão dos mais variados sistemas para conseguir aquele objetivo, e que era produzir urânio em escala industrial de tal pureza, que pudesse ser utilizado para fins nucleares, isto é, para a separação do isótopo ^{235}U ou para combustíveis em reatores que utilizam urânio natural. Desta forma, o urânio obtido para esses fins, passou-se a chamar de "urânio de pureza nuclear".

A C.N.E.N., prossequindo na programação de desenvolver a pesquisa e a tecnologia dos materiais nucleares, autorizou a montagem de plantas piloto de purificação de urânio o que vem sendo cumprido pelo I.E.A. através do Departamento de Engenharia Química.

Inicialmente fora montada uma usina para purificação de urânio por resinas trocadoras de íons, baseada em um processo original desenvolvido no Departamento de Rádio-Química⁽¹⁾, sendo mais tarde substancialmente modificado, resultando em um novo fluxograma, pelo qual a usina operou durante aproximadamente um ano⁽²⁾.

A seguir foi projetada e montada, também pelo D.E.Q., uma segunda usina piloto, esta operando pelo processo de extração e purificação por solvente em colunas pulsadas, e que é o objeto deste relatório.

Dentre os vários processos existentes para purificação do urânio por solvente, a escolha

recaiu sobre o de colunas pulsadas. Os primeiros estudos para a implantação da tecnologia de colunas pulsadas no IEA foram feitos por Krumholz⁽¹⁴⁾ e Brill^(13, 14). Portanto foi com base naqueles estudos e trabalhos que se projetou a atual Usina, baseando-se na experiência de instalações congêneres em outros países.

Este relatório descreve esta instalação, pormenorizando as fases do processo e as conclusões obtidas no desenvolvimento operacional da Usina, cujas observações e experiência poderão servir para a eventual implantação de uma indústria nacional de grande porte no campo da purificação do urânio em grau nuclear.

1.1 - Processos de Purificação de Urânio

Na escolha de um processo para purificação de urânio até grau nuclear deve ser levado em consideração, não só o processo de purificação em si, mas, também, a preparação do composto de urânio final. Com isto queremos esclarecer que os vários compostos de urânio (UO_2 , UC, UF_4 , UF_6 etc) nos quais o urânio será posteriormente utilizado como combustível nuclear (metal, óxido cerâmico, liga, cermet, micro esferas, etc.), a pureza nuclear é uma das maiores preocupações dos especialistas do setor.

Embora o conceito de "pureza nuclear" tenha sido modificado com o advento do "enriquecimento" pelo ^{235}U , tendendo para uma certa negligência do grau exagerado de pureza do urânio, mesmo assim, as condições exigidas são ainda bastante severas, principalmente naqueles casos em que o combustível deva ser usado por reatores que utilizam urânio levemente enriquecido ou simplesmente urânio natural.

Não devemos esquecer que o urânio deve ser preparado (ou acondicionado) em invólucros (cladding) para a formação do elemento combustível e que, como ligas que são, podem trazer consigo impurezas, que também irão absorver nêutrons.

Desta forma, a orientação para a escolha de um determinado processo de purificação, somente poderá ser indicada pelos objetivos da usina para um fim ou fins específicos.

Os processos de purificação de urânio de grau nuclear devem envolver, portanto, as duas etapas acima mencionadas: transformação de um composto em outro, e as finalidades programadas, preservando o grau de pureza obtido.

Destas considerações se exclue o processo usado pela Allied Chemical Co., de Metrópolis, USA, que parte do concentrado diretamente para o UF_6 .

De um modo geral, os outros processos industriais para purificação de urânio seguem um dos dois grupos seguintes (Fig. 1 e 2):

- 1º) - Grupo
 - Extração com Solventes
 - Colunas Pulsadas
 - Bateria de Misturadores - Decantadores
 - Centrífugas extratoras

1º Grupo = EXTRAÇÃO C/ SOLVENTES
Principais etapas do ciclo de operações

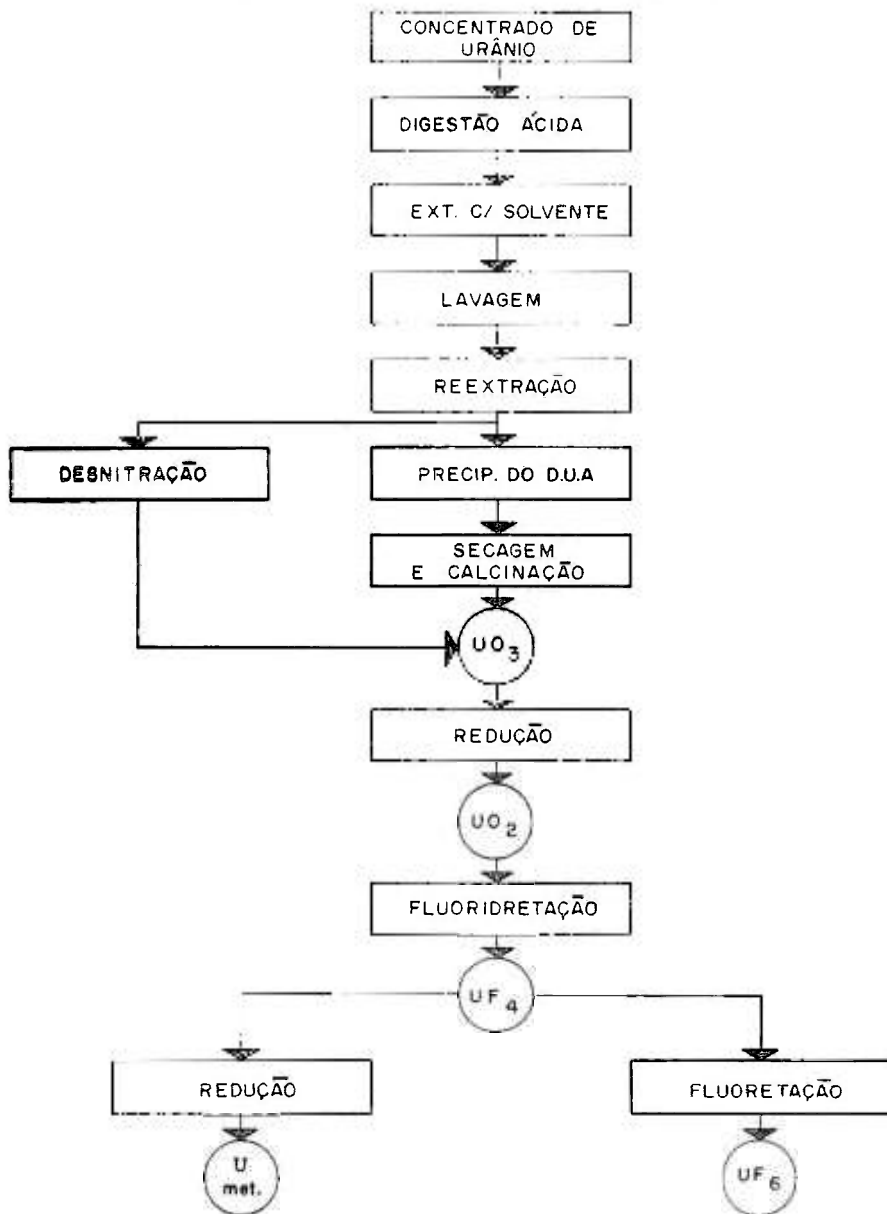


Fig - 1

2º Grupo = PURIFICAÇÃO P/ TROCA-IÔNICA.

(processo I.E.A.)

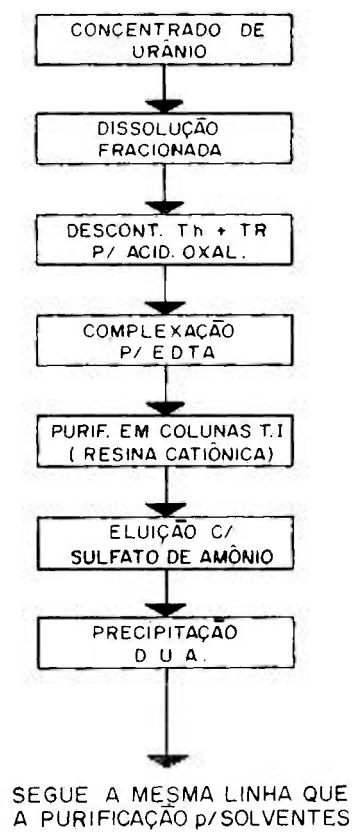


Fig - 2

- 2º) - Grupo
 - Troca iônica
 - Processo Excer
 - Processo IEA
 - Diversos

1.2. Objetivo da Usina Piloto

Dentre os principais objetivos visados pela unidade piloto de purificação de urânio, podemos destacar os seguintes:

- 1 - Desenvolver em detalhe a tecnologia de purificação de urânio em grau nuclear pelo processo de extração com solventes em colunas pulsadas de placas perfuradas.

Este estudo inclui:

- a) - Técnica da dissolução do concentrado para a preparação do nitrato de urânio a ser purificado, e operações acessórias.
 - b) - Eficiência das colunas pulsadas nas etapas de extração, lavagem e reextração, selecionando os melhores parâmetros de cada uma.
 - c) - Precipitação do DUA utilizando o nitrato de urânio purificado nas colunas, por sistemas descontínuo e contínuo, com processos específicos para posteriores usos (UO_3 , UO_2 , UF_4 etc.).
- 2 - Formação e treinamento de equipes técnicas na tecnologia do urânio
 - 3 - Aperfeiçoamento e adaptações tecnológicas ao processo, de modo a encontrar soluções adequadas a cada caso, criando, desta forma, a própria tecnologia nacional.
 - 4 - Adquirir experiência suficiente com os problemas diários de técnica operacional visando a implantação de outros empreendimentos correlatos, como por exemplo: a instalação de unidades pilotos para UF_4 e UF_6 , ou mesmo unidades de reprocessamento.

1.3. Motivos principais da escolha da purificação por Colunas Pulsadas

O processo de purificação do urânio por extração com solvente é o mais generalizado nas refinarias em todo o mundo, devido ao seu elevado rendimento industrial, assegurando ao mesmo tempo, um alto nível de purificação do urânio, independentemente da origem do concentrado utilizado como material de partida.

A utilização da técnica de extração por solvente por colunas pulsadas, permite obter as mais rígidas exigências de pureza do urânio em relação a quase todos os elementos, em processo contínuo e com um mínimo de material imobilizado nas colunas.

O uso de colunas pulsadas, em vez dos misturadores - decantadores, pode ser justificado, talvez, pelos seguintes motivos:

- a) - Menor volume de material imobilizado na usina, embora as colunas tenham uma tecnologia mais sofisticada.
- b) - Ausência de partes móveis na coluna pulsada, principalmente sob o ponto de vista industrial, pela quase ausência de manutenção.
- c) - A mesma tecnologia, com algumas alterações, poderá ser extensiva à purificação do tório em grau nuclear
- d) - A experiência adquirida com esta tecnologia pode ser de extrema utilidade para outros problemas, notadamente o do reprocessamento de combustíveis irradiados. Atualmente, grande parte das instalações de reprocessamento envolve o uso desta técnica

1.4. A escolha da linha do DUA

Como já mencionamos em 1.1, não basta a escolha, simplesmente, do processo de purificação, em uma refinaria de urânio, mas como segunda etapa, a seleção do tipo de compostos a ser manufaturado tendo em vista as suas posteriores transformações de acordo com as aplicações previstas.

Economicamente, tem - se a impressão de que a linha da desnitração seria a mais indicada. Realmente, admitindo - se que o nitrato de urânio puro é destinado à desnitração por decomposição térmica, recuperando - se o ácido nítrico e obtendo - se o UO_3 , sem passar pela precipitação do DUA que consome NH_3 sem nenhuma recuperação, chega - se a conclusão que esta linha é industrialmente mais econômica. E de fato, é. Porém, só é realmente rentável se grandes volumes de material estiverem em jogo e seguindo um processo de rígida continuidade.

Além disso, sob o aspecto químico, o UO_3 obtido é de menor reatividade à obtenção do UF_4 e ao UO_2 de grau cerâmico⁽⁵⁸⁾.

A linha do DUA, embora um pouco mais onerosa, é mais adequada às nossas finalidades, não só pela sua maior flexibilidade, como pelos compostos de urânio a serem obtidos subsequentemente. O DUA, pode ser preparado pelo processo "batch" (bateladas) em descontínuo, ou continuamente; também pode ser selecionado o tipo de DUA adequado para certos fins, como por ex: para ser usado no reator vertical de leito móvel na preparação do UF_4 em vias de montagem no DEQ, ou na preparação de UO_2 cerâmico.

A linha do DUA é, também, indicada para instalações de pequeno porte, como a da Nuken - Degussa na Alemanha ou de grande porte como nas grandes instalações de Nardone (Usina Malvesi - França) que prepara cerca de 7 - 8 toneladas diariamente e da Usina de Port Hope no Canadá.

Enquanto o UO_3 proveniente da desnitração carece de reatividade, o UO_3 proveniente da decomposição térmica do DUA constitui o melhor material de partida para a fabricação de óxidos de urânio de grau cerâmico, alcançando densidades bem próximas da teórica⁽⁵⁸⁾.

U

Outra vantagem da linha do DUA é que, sendo eventualmente necessária uma purificação adicional, o DUA pode ser precipitado em presença de complexantes, conseguindo-se uma descontaminação ainda maior de Th+TR e outros elementos. Este recurso não pode ser usado no caso da desnitração.

II - A Usina Piloto por Colunas Pulsadas

O projeto da Usina foi dividido em:

- Setores Essenciais.
- Setor de recuperação de efluentes.
- Setor de tratamento da FO após a reextração

II.1. Setores Essenciais

Foi chamado de "Setor" ao conjunto de equipamentos e operações que poderão operar independentemente um do outro.

Os Setores essenciais são em nº de 3:

- Setor I - Dissolução do concentrado.
- Setor II - Extração, lavagem e reextração em colunas pulsadas.
- Setor III - Precipitação do DUA (contínuo e descontínuo).

Embora os 3 setores devam operar simultaneamente, cada qual fornecendo material adequado ao Setor seguinte, a parada momentânea ou temporária (não muito prolongada) de um Setor, não impedirá o funcionamento do outro.

II.1.1. Setor I - Produção do Nitrato de Uranilo (fig.3)

A matéria prima utilizada nesta operação é o concentrado de urânio fornecido pela Administração da Produção da Monazita" em São Paulo, sob a forma de "Diuranato de Sódio - DUS" e que contém, em média, 80% de U_3O_8 (aproximadamente 69% em Urânio). Este é o material de partida para se obter o diuranato de amônio nuclearmente puro. Segundo especificações da USAEC, o concentrado deve ter a seguinte composição média:⁽³⁾

Especificações do Concentrado (DUS) segundo a USAEC:

Tabela - I

U_3O_8 (*)	75% mínimo	F	0,1% max
B	0,03% max	outros halogênicos	0,1% "
Cu	1,7% "	Carbonatos	1,0% "
V_2O_5	2,0% "	H_2O	10,0% "
Mo	0,6% "	granulação	1/4 " "
As	0,8% "	U insol. em HNO_3	0,05% "
PO_4	6,0% "	subst. orgânicas	0,1% "
SO_4	15,0% "	Terras raras	0,2% "
$SO_4\% \times Ca\%$	8,0% "	Th	2,0% "

(*) - U_3O_8 especificado na base do concentrado; todos os outros na base de U_3O_8 .

O concentrado produzido pela industrialização da monazita, tem a seguinte composição média:

Concentrado Brasileiro Produzido pela A.P.M.

Tabela - II

U ₃ O ₈	79,5%	Halogênios	0,015%
B	0,0002%	ThO ₂ (*)	3,0%
Cu	0,001%	Terras raras	0,2%
V	0,004%	Sm + Eu + Gd + Dy	0,02% max.
Mo	0,0005%	Fe	0,1%
As	0,01%	Cd	0,007%
PO ₄	0,3%	Pb	0,015%
F	0,02%	Ti	0,015%
SiO ₂	1,4%	Na ₂ O	9,2%

(*) - Varia entre 0,3 e 8%

As usinas produtoras de concentrados procuram melhorar cada vez mais a qualidade do seu produto, havendo mesmo ensaios para seguir até a purificação de produto em grau nuclear. Entretanto, investimentos para instalações deste tipo só se justificam economicamente, segundo a literatura, para processar quantidades acima de 500t/ano.

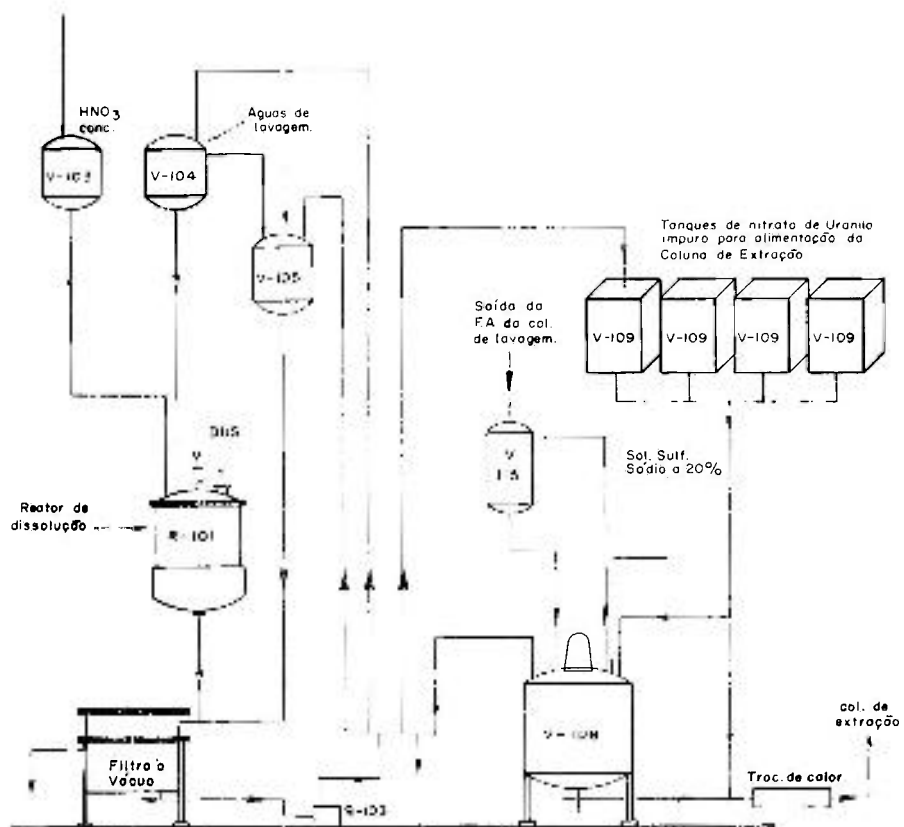
II.1.2. Calcinação do DUS

Como é sabido, a oxidação de matéria orgânica pelo ácido nítrico durante a digestão produz óxidos nitrosos, os quais têm ação corrosiva acentuada. Isto deve ser evitado tanto quanto possível afim de se proteger o equipamento de inox, tubulações, etc., contra a corrosão. Verificou-se também, experimentalmente, que o uso de diuranato calcinado, melhorava as condições de filtrabilidade das suspensões nítricas, normalmente difíceis. Em consequência, foi solicitado à A.P.M. o uranato de sódio já calcinado, tendo sido desenvolvido estudos por aquela empresa, apoiados por pesquisas anteriormente realizadas no I.E.A.⁽³⁾ para a obtenção e fornecimento de um material que pudesse ser utilizado a contento, na digestão nítrica, para a produção do nitrato de urânio, dentro das especificações desejadas.

Desta forma, e comprovadas as vantagens do uso do DUS calcinado, este passou a ser usado normalmente na usina piloto. O material é calcinado pela própria APM, em fornos especiais, a uma temperatura de 450° C durante 3 horas.

II.1.3. Pesagem de DUS para a alimentação do reator de digestão

O concentrado é entregue pela A.P.M. em barricas de 100kg. Entretanto, como essa quantidade não pode ser levada de uma só vez ao reator químico, ela é dividida em cargas de 20kg., em recipientes especiais (fig. 4) munidos de válvulas de diafragma (abertura tipo câmara



Setor I - Dissolução do concentrado
Preparação do nitr. de urânio bruto

Fig. 3

fotográfica), de maneira a despejar o material livremente no interior do reator sem saída de pó para o exterior. A operação da retirada do DUS do tambor grande para os recipientes especiais de 20kg é feita em uma câmara envidraçada, na qual se acha uma capela (coifa) de plástico transparente (plexiglass), cujo topo se comunica com um ciclo - filtro montado fora do prédio cuja exaustão pode atingir $1 \text{ m}^3/\text{seg.}$ (figs.4, 5, 6 e 7). Este ciclo - filtro já foi descrito em detalhe na publicação I.E.A. Nº 219⁽²⁾.

Nesta operação são tomadas todas as precauções de segurança e proteção ao operador, o qual deve usar máscara, luvas, avental plástico, etc., como se pode observar pelas figs. 6 e 7.

II.1.4. Digestão Nítrica

O reator de digestão (R - 101, fig.7) é construído em aço inox AISI 316. Tem capacidade para 300 litros, dispõe de camisa de vapor, agitador com velocidade de 85 rpm tipo "âncora" e dispositivos para remoção de vapores, tomadas para os instrumentos indicadores - controladores - registradores de temperatura para comando do vapor por dispositivo elétrico - pneumático e pH - metro. Dispõe, também, na parte superior, de entrada para ácido nítrico, água desionizada e de lavagem das tortas residuais da dissolução do DUS que contém pouco urânio.

O ciclo de operações dura 5 horas partindo do DUS até a obtenção da solução de nitrato de urânio. Tendo o concentrado proveniente da A.P.M. um alto teor de silicatos, aplica - se calor ao reator, na fase de digestão, entre $90 - 100^\circ \text{C}$ para flocular a sílica presente. Com isto, visa - se diminuir dificuldades com emulsificação nas etapas posteriores da purificação.

O ácido nítrico ataca o DUS formando uma mistura de óxidos, NO (óxido nítrico) e NO_2 (dióxido de nitrogênio). Em ácido diluído a reação produz, principalmente, NO, e em ácido concentrado forma - se principalmente NO_2 ⁽⁶⁾. No reator de digestão (R - 101), observa - se a formação de gás amarelo, principalmente durante a entrada do ácido sobre a suspensão aquosa do concentrado.

A dissolução do DUS é completa, formando, juntamente com o nitrato de urânio, outros nitratos, notadamente o nitrato de sódio (NaNO_3).

II.1.5. A preparação do nitrato de urânio em processo descontínuo. Carga do reator.

Coloca - se no reator químico R - 101, solução de lavagem contendo urânio, estocada no tanque V - 104, com o agitador em funcionamento. Em seguida é descarregado para dentro do reator o DUS dos recipientes plásticos, pesados. Essa operação é levada a efeito na cabine envidraçada sob coifa, como descrito anteriormente. Estes recipientes de acrílico são carregados pela parte de cima e descarregados por baixo através da válvula de diafragma. A descarga manual de 150kg de DUS para dentro do reator leva cerca de 80 minutos. Como esta operação é feita sob contínua agitação, forma - se uma suspensão no interior do reator que vai sendo dissolvida pela adição do ácido nítrico provindo do tanque V - 103. (fig. 3)

A adição de ácido nítrico sobre a pasta de DUS provoca uma elevação de temperatura significativa (reação exotérmica) que alcança até 70°C . De certo modo esta elevação é útil, pois, ao terminar a entrada do ácido, pouco vapor é necessário para elevar a temperatura à de



Fig. 4 - Recipiente de acrílico com válvula de diafragma



Fig. 5 - Ciclo - Filtro

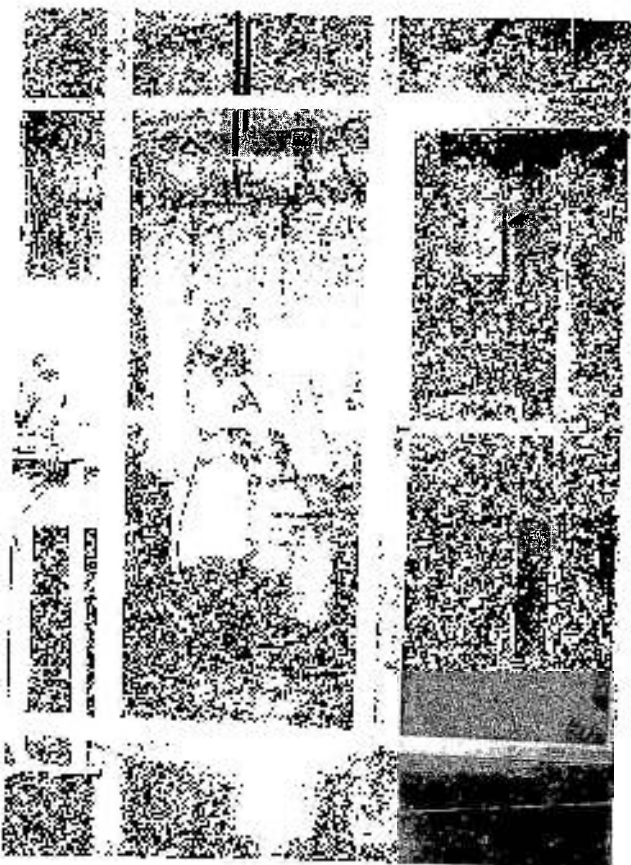


Fig. 6

Câmara envidraçada com coifas para pesagem dos DUS e DUA



Fig. 7

O recipiente de acrílico com válvula de diafragma na operação de descarga do DUS para o interior do reator de digestão R.101.

digestão, que vai de 90° a 100°C, mais particularmente 95°C durante 3 horas. Duas horas seriam suficientes para a floculação de quase toda a sílica presente, estando a mistura a um nível de acidez 2 N, porém por medida de segurança, estende - se a operação por mais uma hora porque isso facilita, também, a filtração.

Terminada a digestão, desliga - se o vapor e injeta - se água fria na camisa para abaixar a temperatura da mistura para 70°C, entrando aí com a Celite nº 545 (terra de infusórios) para auxiliar a filtração. Após 5 minutos de agitação com a Celite, solta - se o material num filtro a vácuo (F - 101, fig.8), munido de duas lonas superpostas (as duas lonas são por medida de segurança, considerando a elevada acidez da mistura). Este filtro, numa produção industrial, deverá ser do tipo rotativo

A dissolução do DUS para preparação do nitrato de uranilo é feita da forma seguinte, observando - se a ordem de adição dos reagentes e as operações, para a obtenção de 270 - 300 litros de nitrato de uranilo de aproximadamente, 340g/l em U.

- 1 - Água desionizada ou solução de lavagem do tanque V - 104: 78 litros
- 2 - Introdução do concentrado (DUS) calcinado.....150 kg
- 3 - Introdução do ácido nítrico 14,8 N.....105 litros
(Aqui a introdução do HNO₃ provoca elevação de temperatura (reação exotérmica até 65 - 70°C)
- 4 - Acerta - se a acidez para 2 N
- 5 - Entrada de vapor na camisa de aquecimento, até 95°C, sob controle do "indicador - controlador - registrador" de temperatura, instalado no painel de comando
Tempo de digestão: 3 horas.
- 6 - Resfriamento da solução por injeção de água de refrigeração na camisa de vapor, até descer a 70°C.
- 7 - Introdução de 2% de Celite nº 545, (sobre DUS) para auxiliar a filtração3 kg.
- 8 - Filtrar em filtro de vácuo.
Volume do filtrado: 220 litros.
- 9 - Lavagem da torta com água quente (70°C)50 - 70 litros
- 10 - Nitrato de uranilo enviado ao tanque V - 108 para acerto final da solução
.....270 - 300 litros
- 11 - Continuar a lavagem da torta (± 120 litros de água) até não sair mais urânio, e guardar no tanque V - 104 para uso posterior.

II.1.6. Filtração

O volume do nitrato de uranilo a ser filtrado é da ordem de 220 litros e de concentração aproximada de 475g U/l. A filtração leva, em média, 90 minutos. A torta é, então, lavada com água quente (pré - aquecida no reator R - 101 enquanto se processa a filtração) com 50 - 70 litros de água, sendo depois essa lavagem juntada ao filtrado, resultando uma solução de nitrato de uranilo de concentração em torno de 360g U/l, a qual é levada pela bomba B - 103 ao tanque V - 108 para o acerto final. Todas estas operações podem ser seguidas pelo fluxograma da fig. 3.

II.1.7. Acerto da solução de nitrato de uranilo para alimentação das colunas pulsadas.

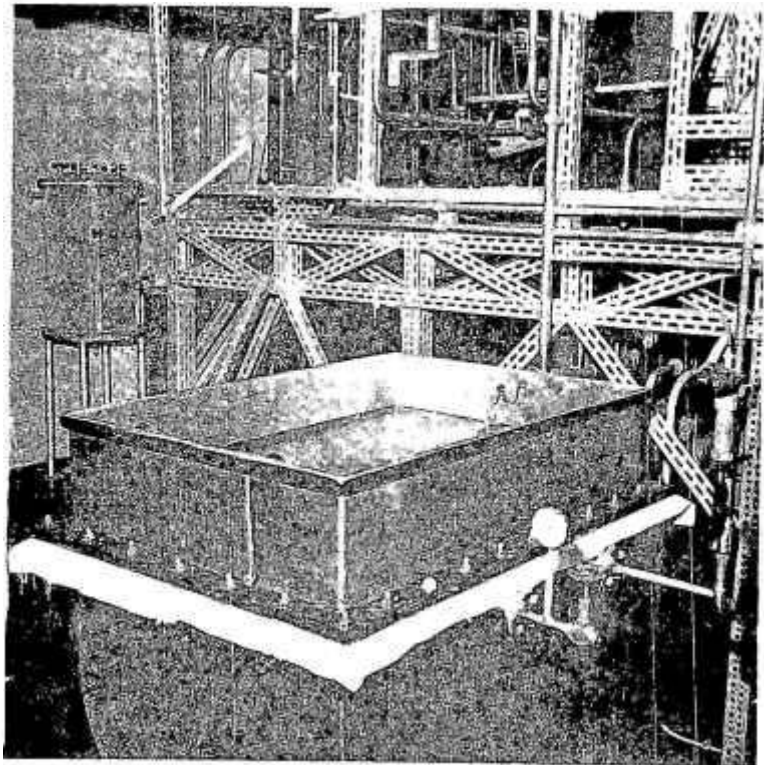


Fig. 8 - Filtro a vácuo para filtração do nitrato de urânio impuro

No tanque V - 108 a solução é ajustada aos seguintes parâmetros:

- 1) - Concentração em urânio (g U/l)
- 2) - Adição do íon sulfato (SO_4^{2-})
- 3) - Concentração do ácido nítrico livre.

11.1.7.1. Concentração em urânio

- Programação de operação -

Esta concentração, evidentemente, obedece a uma programação a ser seguida pela Usina. Sob o ponto de vista econômico - industrial, as concentrações altas são mais interessantes. A Usina de Malvesi (França)⁽⁷⁾ relata o uso de concentrações com 350 - 400g U/l; na refinaria de Port Hope (Canadá), a concentração da fase aquosa de alimentação é da ordem de 300g U/l, enquanto que na Suécia a concentração não vai além de 200g U/l⁽⁹⁾. Na Usina de Springfields (Inglaterra), entretanto, as concentrações variam de 200 - 360g U/l⁽¹⁰⁾.

Aproveitando informações em estudos de laboratório feitos anteriormente⁽³⁾, a usina piloto do DEO iniciou as operações adotando a concentração de 270g U/l. Posteriormente, com a experiência adquirida, a concentração passou para 300g U/l, alternando - se esses valores conforme o caso em estudo. Observou - se, contudo, que em concentrações maiores que 270g U/l o coeficiente de distribuição de U fica tão crítico que pequenas variações da concentração alteram sensivelmente a relação de volumes das fases em contato. Esta criticalidade obriga a operar em condições mais rígidas de precisão.

11.1.7.2. Adição do íon sulfato (SO_4^{2-})

Como já referido, o concentrado de urânio (DUS) atualmente usado é um sub - produto da industrialização da monazita. O DUS contém normalmente Tório e Lantanídeos como impurezas, como se pode ver pela Tabela II.

Acontece que nas TR estão, também, os elementos de maior secção de choque (σ), como por exemplo $\sigma_{\text{Sm}} = 5500$; $\sigma_{\text{Eu}} = 4600$, $\sigma_{\text{Gd}} = 46000$ - $\sigma_{\text{Dy}} = 1100$, sem contar que algumas das terras raras, por captura de nêutrons, formam isótopos com secções de choque semelhantes⁽⁴⁾. O tório, particularmente, não constitui uma impureza séria ($\sigma_{\text{Th}^{232}} = 7$), mas pelo que ele representa em relação aos elementos citados acima, a presença do Tório indicando, até certo ponto, também a presença das terras raras.

A eliminação de tório e de TR no processo de extração por solvente foi estudada em detalhe pelos pesquisadores Bril e Krumholz⁽⁴⁾.

Convém esclarecer que tório e terras raras, e inclusive outras impurezas, são quase totalmente eliminadas pelo simples fato de se operar a coluna de extração com a fase orgânica no seu ponto de saturação com relação ao urânio ou até 15% abaixo desse ponto (135g U/l). Entretanto, considerando o elevado teor de Th no material de partida e os eventuais desvios que possam interferir para não ser mantido aquele valor, foi, então, preconizado o uso do íon sulfato como meio de auxiliar a eliminação daquelas impurezas mesmo no caso da concentração de urânio na FO variar entre razoáveis limites.

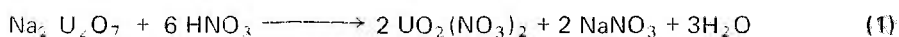
Com isto queremos dizer que, em escala industrial, muitos fatores podem influenciar um desajuste na precisão das vazões e concentrações, de modo a provocar um afastamento nos valores considerados ótimos para uma perfeita descontaminação de impurezas, pondo em relevo a vantagem do método dos pesquisadores acima citados. Esse método institue a adição de íon sulfato, que pode provir de um sal (sulfato de amônio ou de sódio) ou ácido sulfúrico, em quantidade suficiente para que, sem prejuízo do rendimento na extração do urânio, se possa alcançar fatores de descontaminação bastante satisfatórios, mesmo com uma relação de volumes FO : FA acima dos valores considerados ótimos.

Sabe-se que o íon SO_4^{--} interfere com a extração do urânio, principalmente se o cálcio estiver presente em concentração que provoque a precipitação do sulfato de cálcio, paralisando a vazão das soluções na coluna⁽⁶⁾.

Na planta piloto usa-se o sulfato de sódio comercial, na proporção de 20% sobre o peso do urânio contido na solução. O sulfato de sódio é dissolvido com água, à parte, filtrado e, então, adicionado no tanque V - 108 à solução de nitrato de urânio sob agitação.

II.1.7.3. Acidez

Estudos feitos no DEQ e em outras refinarias^(3,6,8 e 19) mostraram que uma operação de extração poderia ser bem conduzida se a solução aquosa de alimentação da coluna de extração contivesse uma acidez livre elevada em ácido nítrico a agentes salinos em quantidade suficiente. Este agente salino sob forma de nitrato de sódio (piloto DEQ), já é formado na dissolução do concentrado, de acordo com a equação.



Sendo o processo de extração simplificado pela baixa solubilidade mútua das soluções, ele se complica pela competição entre nitrato de urânio e ácido nítrico para com o TBP e a contribuição de ambos com agente salino⁽¹¹⁾. Na refinaria de Port Hope (Canadá) é usada uma solução de nitrato de urânio 3 N em HNO_3 , com a alegação de que o efeito salino do íon nitrato favorece a transferência do urânio para a fase orgânica⁽⁸⁾, sendo o próprio ácido nítrico extraível, facilmente, de suas soluções aquosas por TBP⁽¹²⁾.

Sobre a competição do HNO_3 com o urânio, no capítulo referente à extração (mais adiante), pode ser visto um gráfico levantado com valores obtidos na usina piloto (fig. 14 e Tab. VI) pelos quais se observa que, à medida que baixa a concentração de urânio na fase orgânica, vai subindo a concentração ácida naquela fase.

Na usina piloto, a solução de nitrato de urânio proveniente da operação de dissolução é acertada para uma acidez 1 N em HNO_3 , no tanque V - 108.

II.1.7.4. Reaproveitamento da fase aquosa de saída da coluna de lavagem, para a alimentação da coluna de extração

Na operação de acerto final da solução, estocada no tanque V - 108, deve-se levar em conta, também, a concentração em urânio e acidez da solução aquosa da coluna de lavagem que, ao deixar a coluna CL - 114 é drenada continuamente ao tanque V - 115. A concentração e a

acidez desta solução varia com a relação FO : FA programada para a coluna de lavagem. Em geral, adotando - se a relação 10 : 1, a concentração anda em torno de 200 - 225g U/l e acidez 0,4 - 0,5 N.

Este material é reaproveitado, sendo adicionado à solução de nitrato de urânio no tanque V - 108, tal como o sulfato de sódio (fonte de íons SO_4). Depois de devidamente agitada, tira - se uma amostra para análise. De posse dos resultados, faz - se o ajuste final de acordo com a programação, acertando - se a concentração em urânio, e a acidez livre, a qual deve ser, em qualquer caso, $1,00 \text{ N} \pm 0,02$ em HNO_3 .

Ao Setor I (Dissolução do concentrado), compete todas as operações acima descritas, desde a pesagem do DUS na cabine envidraçada até o acerto final da solução de nitrato de urânio fazendo com que ela fique dentro das especificações previstas pelo programador da operação em todos os detalhes e, portanto, em condições de ser enviada ao Setor II para a purificação. Da correção e cuidado com que forem conduzidas as operações sob a responsabilidade do Setor I, vai depender, basicamente, o sucesso das etapas finais do processo.

II.2. Setor II

II.2.1. Colunas Pulsadas para purificação de urânio

Como já foi dito no início deste relatório, dentre os vários processos existentes de purificação de urânio por solvente em grau nuclear, a escolha recaiu sobre o de colunas pulsadas, mas poderia, também, ser escolhido um outro, como por exemplo, o de misturadores - decantadores, também gozando de grande conceito entre os técnicos especializados. Aliás, as opiniões se dividem quanto às vantagens dos dois processos. Ambos tem seus prós e contras. A coluna pulsada, entretanto, utilizada pela 1ª vez por W.Y.D. Van Dijk (Pat.USA nº2.011.186) em 1935, tem realmente, pontos positivos que merecem destaque:

- Ausência de partes móveis no interior da coluna.
- Sistema de extração contínua, podendo funcionar 24 horas/dia.
- Permite alcançar alto nível de pureza, obtendo - se as mais exigentes especificações em relação a quase todos os elementos.
- Mantém pouco material imobilizado no interior das colunas.
- Facilidade de blindagem contra radiações.
- Facilidade de operação por controle remoto.
- Permite reunir vários estágios em um só equipamento.

II.2.2. As Colunas Pulsadas e seu funcionamento

Usa - se uma coluna pulsada na extração de um produto por contra - corrente, em um sistema líquido - líquido, aproveitando - se, em princípio, a diferença de densidades entre os dois líquidos que se contactam. No caso específico do I.E.A., procura - se extrair urânio de uma solução aquosa de nitrato de urânio (mais densa) com uma solução orgânica composta de n - tributilfosfato/varsol (menos densa).

Uma coluna pulsada, em essência (fig.9 e 10) é constituída de uma coluna cilíndrica de inox, tendo em suas extremidades, superior e inferior, secções de maior diâmetro, com vigias de

vidro temperado, de modo a permitir a observação visual no seu interior. Estes visores devem ter uma altura suficiente para se poder observar a posição da “inter-face” (linha divisória que separa as soluções pela diferença de densidades). O maior diâmetro nas extremidades da coluna é para diminuir a oscilação da inter-face pelo efeito da pulsação do líquido e aumentar o tempo de residência do mesmo em seu interior, permitindo melhor separação das fases. Como a amplitude dos pulsos, nestas colunas, é inversamente proporcional aos quadrados dos diâmetros, um pulso com amplitude de 15mm na coluna central (diâmetro = 120mm) terá um pulso de apenas 1,3mm nas extremidades alargadas com diâmetro de 400mm.

No interior da parte estreita da coluna (coluna útil), há 90 discos perfurados, igualmente espaçados entre si em 46mm (face a face). A função desses discos é provocar turbulência à passagem dos líquidos pela ação dos pulsos, apliando desta forma, a área de contatação entre as fases (fig. 11).

A coluna pulsada trabalha com duas fases fluindo em contra-corrente: uma orgânica (FO) composta de TBP - Varsol no caso do IEA e outra aquosa (FA). Uma delas enche a parte útil da coluna (entende-se por parte útil da coluna a que contém os discos perfurados) (“H” fig. 9). Se for a FO, dizemos que a coluna opera em fase orgânica contínua. Neste caso a FA é a fase dispersa e a inter-face estará no decantador inferior. Se for a FA que enche a coluna, então ela opera em FA contínua e a FO é a dispersa. Neste caso, a inter-face estará no decantador superior. É fácil, portanto, compreender, que o funcionamento da coluna pulsada se caracteriza pela “dispersão” de uma fase no interior da outra que enche a coluna.

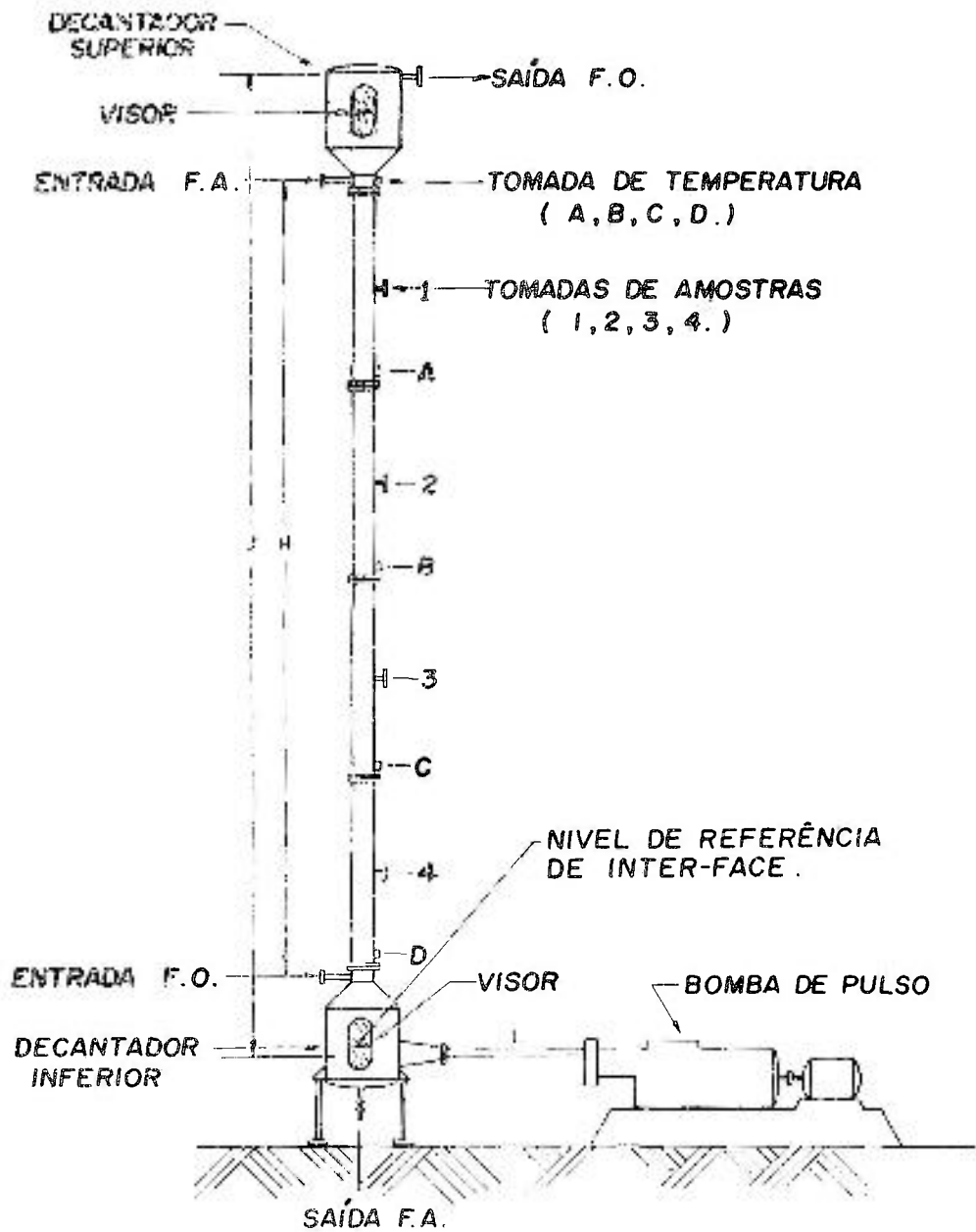
Teoricamente, a maior velocidade de escoamento dos líquidos deveria beneficiar a dispersão porque aumenta a turbulência. Essa suposta vantagem, porém, é neutralizada pela eficiência dos estágios que caem sensivelmente quando os fluxos se situam acima de uma faixa de velocidade de escoamento, além de provocar o sufocamento da coluna.

O aspecto da dispersão é evidenciado pela formação de gotículas dentro da fase contínua.

11.2.3. Vantagem e função dos pulsos

Uma coluna de extração em contra-corrente líquido-líquido, operando com soluções de diferentes densidades, poderia funcionar, normalmente, com eficiência, dispondo, apenas, como única fonte de energia, das forças físicas provenientes da diferença de densidades das soluções. A área interfacial de troca entre a fase dispersa e a fase contínua ficaria limitada à ação da turbulência provocada somente pelas velocidades superficiais dos fluxos líquidos que se deslocam em sentidos opostos. Teríamos, então, neste caso, de elevar as colunas a uma altura tal, que o espaço a ser percorrido pelas soluções em contra-corrente fosse suficiente para que se processasse a transferência de massa total de uma fase a outra, ao longo da coluna, em função do tempo decorrente dessa contatação. Evidentemente, uma coluna de tal tipo, seria caracterizada pela lentidão operacional, ineficiência e aumento do número de estágios. O material imobilizado se elevaria em volume e o custo das colunas deixaria de ser econômico.

A introdução dos discos perfurados e dos pulsos, fez com que a coluna tivesse reduzida a sua altura por um fator de aproximadamente 3. Com isso também conseguiu-se introduzir uma fonte de energia no interior das colunas, sem usar partes móveis, de modo que as pressões das soluções devido às diferenças de densidades fossem consideravelmente reforçadas⁽⁶⁾. Isto quer



COLUNA PULSADA E BOMBA DE PULSO .

FIG. 9

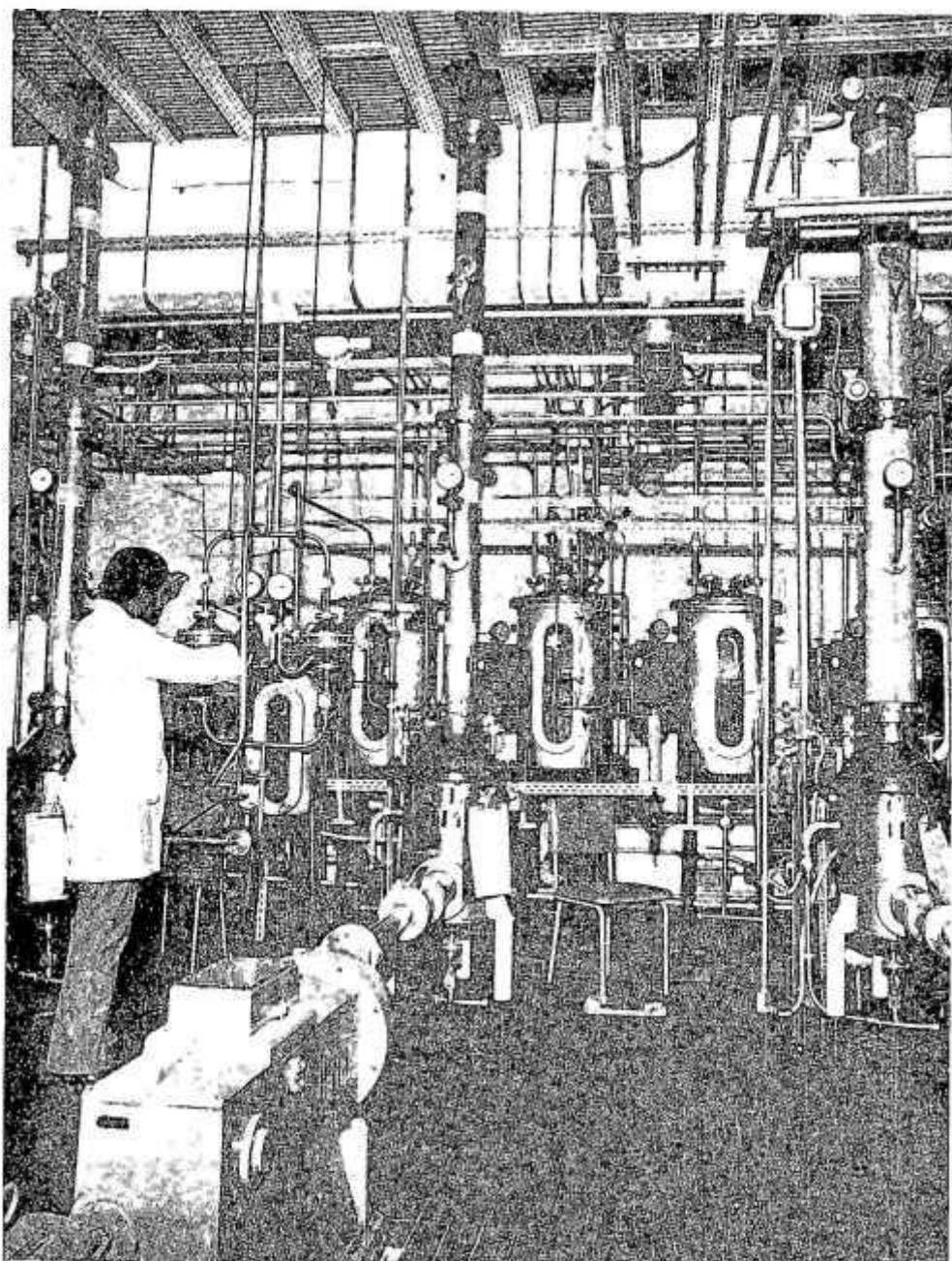


Figura 10

SETOR II DA USINA PILOTO VENDO-SE EM 1º PLANO
O GERADOR DE PULSO E, EM 2º, AS 3 COLUNAS PULSADAS

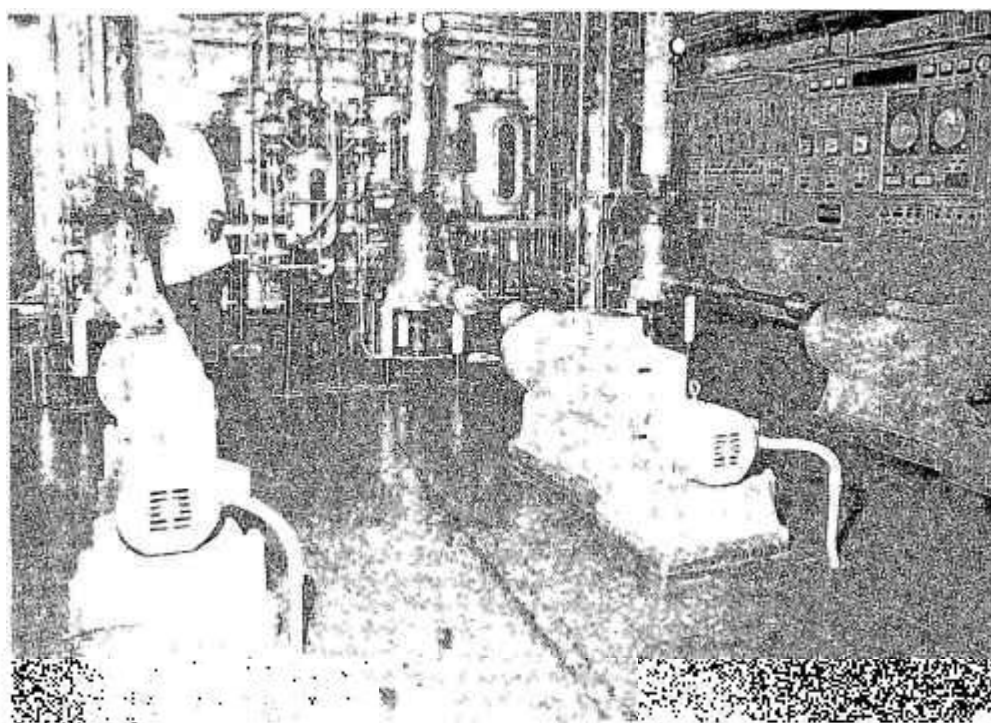
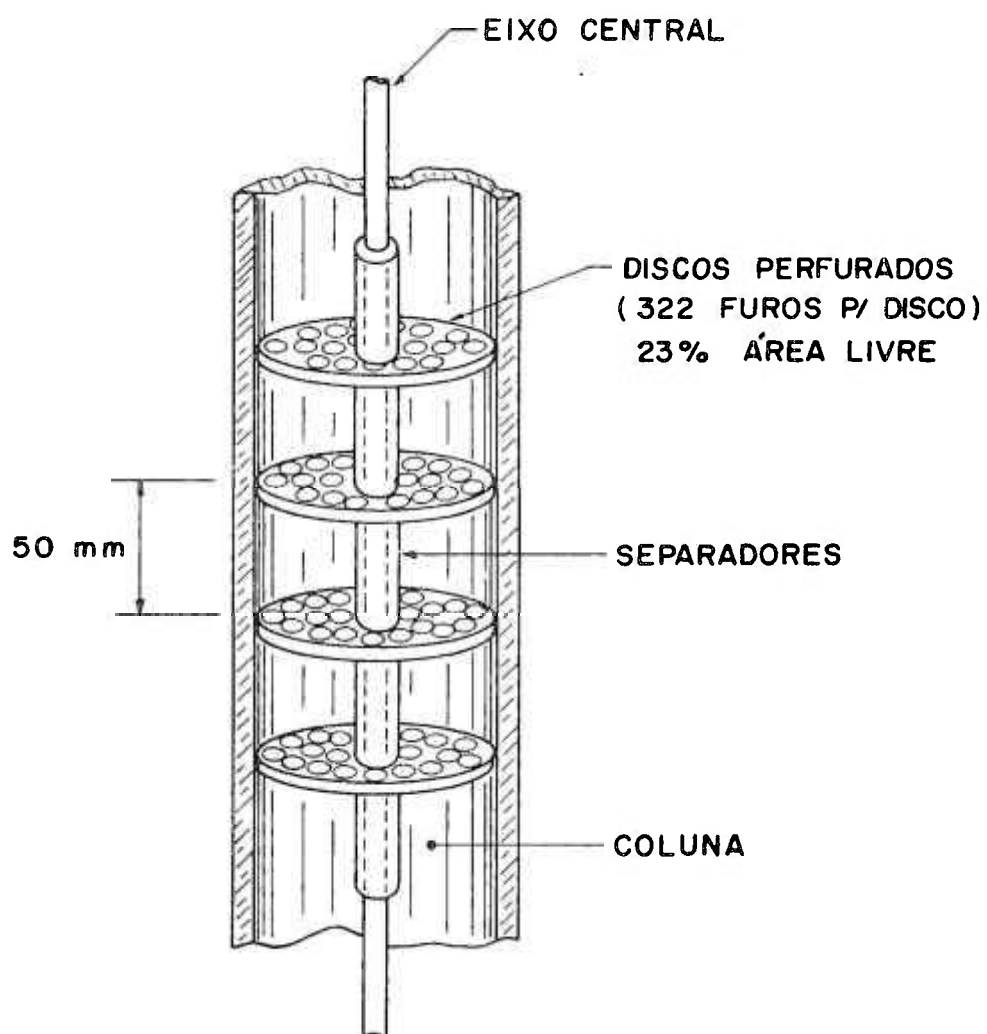


Figura 10 - A

Vista panorâmica da Usina, vendo-se ao fundo o setor II (purificação) e o painel de controle. Em 1º plano, os geradores de pulso das 3 colunas.



VISTA INTERNA DA COLUNA DE PULSO .

FIG. II

dizer que, se as colunas da piloto aqui descritas, que medem 5,80m de altura não tivessem os discos perfurados no seu interior, e nem os pulsos, elas deveriam ser projetadas para atingir uma altura de cerca de 17 metros para se obter os mesmos resultados. (fig. 10)

O pulso, em uma coluna pulsada, tem por objetivo aumentar a área de contato entre as fases, facilitando a transferência de massa num sistema de extração líquido - líquido, em contra - corrente, e, em consequência, reduzir a altura da coluna pela redução da altura dos estágios teóricos (HETS). Não obstante, o pulso não pode ser aplicado arbitrariamente, nem quanto à amplitude e nem quanto à frequência. Estudos feitos com relação à amplitude mostraram que ela deve ter um valor que se situa entre 20 a 50% do espaçamento das placas perfuradas^(17,46). No caso das colunas da unidade piloto do I.E.A., em que o espaçamento é de 46mm (face à face das placas), a amplitude do pulso deve variar entre 9,2 a 23mm. Quanto à frequência do pulso, ela varia de refinaria para refinaria. No I.E.A. os geradores de pulso foram fixados para fornecerem $86 \text{ ciclos min}^{-1}$.

O pulso é uma maneira de se introduzir energia na coluna, sem que, para isso, seja necessário recorrer a partes móveis dentro dela, como por exemplo, nas colunas "Scheibel", a de "Contactor" por disco rotativo (RDC) e a coluna múltipla misturadora Oldshue - Rushton⁽¹⁹⁾.

A coluna pulsada, sob o ponto de vista mecânico, é perfeita, pois não exige quase nenhuma manutenção. Isso é uma grande vantagem, por exemplo, no tratamento dos combustíveis irradiados (reprocessamento).

II.2.4. A amplitude x frequência (af)

A forma de energia mecânica introduzida na coluna por intermédio dos pulsos é avaliada pelo produto da amplitude (em cm) multiplicada pela frequência (em ciclos.seg^{-1}). Assim, por ex., se necessitarmos, para uma determinada operação, uma amplitude de 1,8cm numa frequência de $86 \text{ ciclos.min}^{-1}$ ($= 1,44 \text{ c/seg.}$), diremos que o "af" = $1,8 \times 1,44 = 2,6 \text{ cm.seg}^{-1}$.

A amplitude de um pulso no interior da coluna é determinada experimentalmente, como uma função de algumas variáveis: distância entre as placas, forma geométrica da disposição dos furos das placas, vazões, etc.

Na planta piloto, o melhor "af" encontrado experimentalmente foi de $2,8 \text{ cm.seg}^{-1}$ na coluna de extração. A amplitude "a" = 1,95cm e $f = 86 \text{ ciclos/min.}$ ($= 1,44 \text{ ciclos/seg.}$). Estes resultados podem ser vistos das diversas experiências com vários "af" na tabela abaixo (Tab.III).

A avaliação do "af" é feita pelos valores de urânio residual obtidos na fase aquosa de saída da coluna de extração, ou pela % de extração obtida nessa operação, o que vem a dar no mesmo. Na tabela III pode - se observar que em todos os "af" = 2,8 o rendimento obtido vai além dos 99,9%. É o que se chama de "eficiência" da coluna.

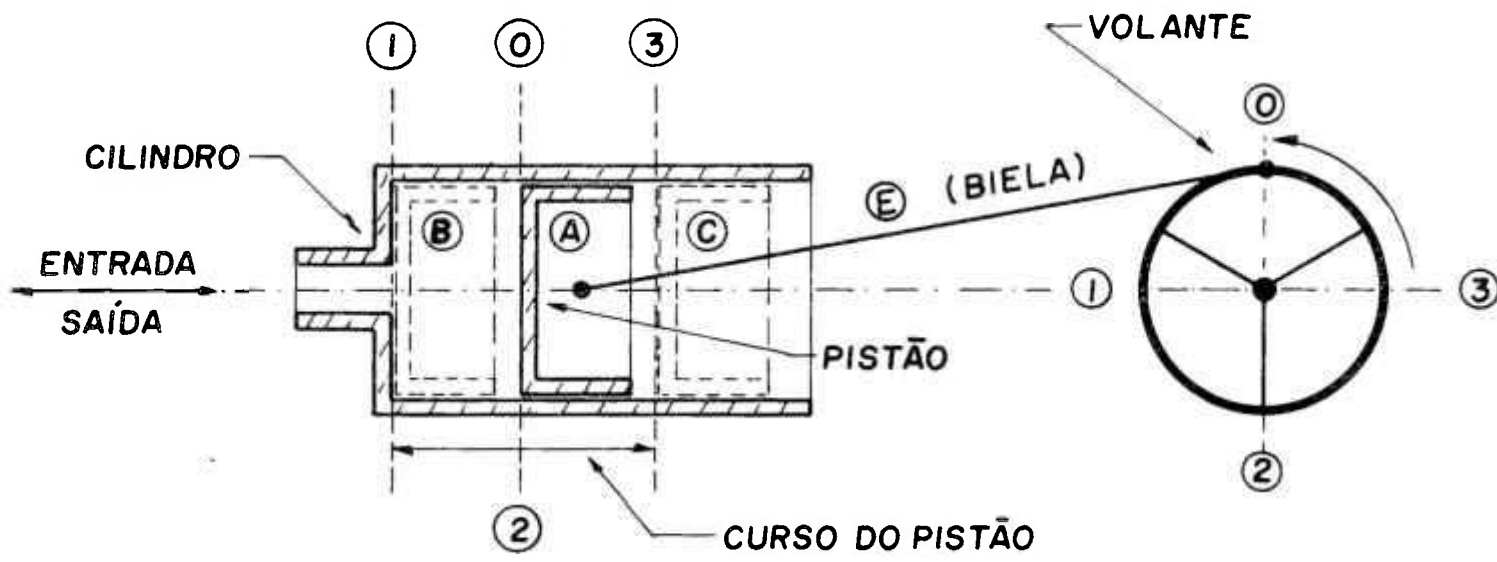
Tabela - III

Rendimento de extração em função da amplitude do pulso ou "af". Frequência de pulsos = 86 ciclos/min. (= 1,44 ciclos/seg.)

Nº	Ampl. "a" do pulso (cm)	af	Conc. de U na FA de entrada (g U/l)	Conc. de U na FA de saída (g U/l)	% de extração
2	3,12	4,5	225	2,70	98,80
3	2,78	4,0	225	2,40	98,93
6	1,95	2,8	271	0,06	99,98
7	1,95	2,8	272	0,02	99,9927
15	1,95	2,8	293	0,02	99,9932
16	1,95	2,8	305	0,028	99,9907
41	1,98	2,85	311	0,082	99,9740

II.2.5. Volume de Pulso

Encontrada a amplitude conveniente a uma determinada operação, faz - se a avaliação do volume deslocado no interior da coluna (ou vice-versa). Na hipótese do pulso ser produzido com um gerador tipo pistão, como é caso da piloto aqui descrita, o movimento é produzido através de uma biela ligada a um volante. Portanto, a forma da onda gerada é muito próxima daquela conhecida por senoidal. O pistão tendo um diâmetro fixo e o n.º de rotações do volante sendo também fixo (por construção), então, o volume será regulado pelo curso do pistão (ou da biela) quando esta for ajustável (fig. 12).

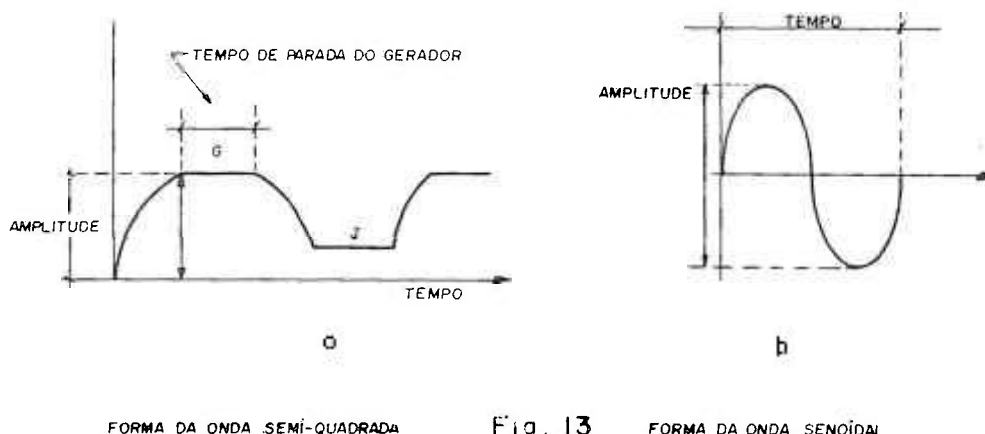


BOMBA DE PULSO
(SIMPLIFICADA)

Fig. 12

II.2.6. Forma de onda

Estudos realizados em Oak - Ridge(USA)⁽¹⁵⁾ mostraram que a forma de onda gerada no gerador de pulso tem influência sobre o rendimento da extração, e, inclusive, na altura da coluna (nº de estágios). Dentre as várias formas estudadas, a melhor foi uma onda chamada "semi - quadrada".



FORMA DA ONDA SEMI-QUADRADA

Fig. 13

FORMA DA ONDA SENOIDAL

Como podemos ver na (fig.13 a), o gerador de pulso deveria fazer uma pausa em G, ao atingir a amplitude prevista, continuando depois, em decréscimo, até atingir o patamar "J", fazendo outra pausa igual à primeira, prosseguindo, assim, continuamente.

Estes tipos de pulso foram estudados para integrarem o "Processo Purex"⁽⁴⁴⁾, um processo de reprocessamento de combustíveis irradiados. Em face, porém, da dificuldade de se construir aqui um gerador de pulso de tais características, capaz de reproduzir uma onda semi - quadrada, optou - se pelas bombas de pistão como gerador de pulso, as quais fornecem uma onda bem próxima da do tipo senoidal conforme (fig. 13 b).

II.2.7. O Gerador de Pulso

Os geradores de pulso empregados nas colunas pulsadas do IEA, são do tipo "bombas dosadoras", isto é, com dispositivos mecânicos para variação de volume, por aumento ou diminuição do curso do pistão em comando manual. Foram fabricadas pela "Lapp Insulator Co., Inc."(USA) e correspondem ao modelo CP - 4, com capacidade máxima de 300ml por curso. (Tab.IX).

Nesta bomba (que no caso não funciona como tal), a entrada e saída da solução é feita pela mesma passagem. O pistão aciona, mecanicamente, um “pulmão” de teflon que se enche com o recuo do pistão (aspiração) e se esvazia na volta do mesmo (compressão). Como o curso é regulado por conta giros (cada giro do controle corresponde a um deslocamento linear do pistão) a regulagem é feita com bastante precisão, com o auxílio de uma curva de calibragem. Tanto a entrada como a saída da solução, como já dissemos, são feitas por uma única via de acesso ao “pulmão”, via essa que liga a bomba de pulso à coluna (“L” na fig.9). A velocidade de pulsação foi fixada em 86 ciclos por minuto (= 1,44 ciclos por segundo).

II.2.8. Eficiência da Coluna

Entende-se por “eficiência”, em coluna pulsada, o rendimento, alcançado pela coluna, traduzido em número de estágios teóricos equivalentes (HETS). Quanto menos estágios necessitar a coluna, maior será sua eficiência. A eficiência está relacionada diretamente com o pulso e a frequência de pulsação. Com o aumento da amplitude de pulsação o “HETS” (High Equivalent Theoretical Stage) diminui até um mínimo, aumentando em seguida⁽³⁾. Aliás, este detalhe ficou bem claro na Tabela III, onde se pode constatar a influência direta do pulso sobre o rendimento da extração.

Convém notar que um aumento das vazões terá por consequência uma diminuição da “eficiência” da coluna, afetando a eficiência dos estágios, porque o aumento de vazão reduz o tempo de contato entre as fases aumentando a altura dos estágios. Ora, tendo a coluna uma altura prefixada (por construção), depois de um certo limite, a eficiência da coluna entra em declínio.

O rendimento de uma coluna pulsada está ligado diretamente a uma série de detalhes, tais como: área livre das placas (somatória das áreas dos furos da placa perfurada), geometria dos furos das placas, distância entre as placas, etc., sem contar com a amplitude e frequência dos pulsos que são fatores principais. Mesmo assim, estes requisitos não podem ser especificados fazendo-se abstração do sistema químico a ser operado. Geier⁽⁴⁴⁾ e Cooper⁽⁵⁰⁾ fizeram estudos, independentemente, buscando soluções em projetos de colunas pulsadas para processos químicos diferentes.

No caso específico da purificação do urânio por TBP - Queruzene, aqueles pesquisadores fizeram um estudo sistemático dos tipos de placas, suas perfurações e sua disposição no interior das colunas pulsadas.

II.2.9. Capacidade da Coluna (Flooding)

É o volume máximo de vazões que a coluna é capaz de suportar até atingir o ponto de inundação (flooding). A capacidade da coluna é medida pelo fluxo total dos líquidos que a percorre (FA + FO) na unidade de tempo considerado. Ela é dada, geralmente, em litros por hora. cm^{-2} de área da seção útil da coluna.

“Sufocamento” em colunas pulsadas, pode ser definido como as condições de vazão quando uma das fases líquidas entra na outra no fim ou no princípio da coluna e não pode deixar a extremidade oposta⁽⁴⁷⁾. O sufocamento pode ocorrer acima ou abaixo da região estável da operação. Provocada por inadequada pulsação ele ocorrerá quando insuficiente

agitação mecânica for fornecida para forçar os líquidos através dos furos das placas perfuradas da coluna. Desta forma, as placas atuam como uma barreira física impedindo o fluxo em contra - corrente das duas fases imiscíveis.

As variáveis que se consideram afetar a velocidade de afogamento da coluna, são: frequência do pulso, amplitude do pulso, velocidade superficial da fase contínua; velocidade superficial da fase dispersa; diâmetro do furo da placa; diâmetro da coluna; espaçamento entre as placas; área livre por placa (soma das áreas dos furos); tensão interfacial; viscosidade das fases contínua e dispersa, densidades das fases contínua e dispersa; aceleração devido à gravidade. Outras variáveis que podem afetar o sufocamento, porém em menor grau são: forma de onda do pulso, material das placas e temperatura.

Admitindo - se todas as variáveis acima perfeitamente ajustadas à uma determinada operação, resta o controle das vazões dentro do sistema escolhido. Em última instância é este parâmetro que precisa ser controlado para efeito de sufocamento da coluna dentro de um "af" considerado. Ele funciona com segurança se for observada a vazão de 100 litros/dm³ da área seccional da coluna, à temperatura ambiente. Em temperaturas altas (50 - 60°C), como no caso da reextração, a vazão pode ultrapassar esse valor operando em FO contínua.

II.2.10. Purificação por solvente em colunas pulsadas

O ciclo de purificação de urânio até grau nuclear por colunas pulsadas, compreende 3 etapas distintas, a saber:

- Extração com "solvente - diluente"
- Lavagem do "solvente - diluente" carregado com urânio.
- Reextração do urânio do "solvente - diluente" para a fase aquosa.

Antes de entrarmos na operação de extração, convém fazermos algumas considerações sobre a mistura "solvente - diluente" (chamada, daqui para a frente, de fase orgânica - FO).

Dentre os vários solventes mundialmente experimentados em escala industrial na tecnologia da extração do urânio, o mais usado é, sem dúvida, o n - tributil - fosfato (TBP). Realmente, este solvente apresenta vantagens que justificam plenamente seu uso preferencial⁽⁶⁾:

- Estabilidade: O TBP é estável a altas concentrações de ácido nítrico, operando nas temperaturas usuais da extração e reextração.
- Capacidade de extração: O TBP possui alta capacidade de extração e seletividade para urânio, permitindo elevado índice de pureza com um único ciclo de operação.
- Segurança: O TBP não forma misturas explosivas espontâneas (como o éter) o que é uma tranquilidade para a parte operacional da usina, mesmo quando em mistura com varsol ou querosene.

Entretanto, apesar das vantagens oferecidas, o TBP não pode ser usado sem ser diluído, mas em mistura com um diluente, pelas seguintes razões:

- a) - a densidade do TBP sendo 980g/l fica muito próxima à da água, tornando difícil a separação por diferença de densidades
- b) - Sua alta viscosidade retarda a transferência de massa e facilita a formação de emulsões estáveis durante a agitação com a fase aquosa pela ação dos pulsos no interior da coluna
- c) - O complexo "nitrato de urânio - TBP" ficaria tão estável que a reextração por água (na operação de reextração), exigiria um grande número de estágios ou uma relação água/solvente muito elevada o que abaxaria muito o teor de urânio na fase aquosa
- d) - Finalmente, o uso do TBP não diluído requereria um investimento muito maior, considerando o seu alto preço em comparação com o diluente (ver tabela IV).

Atenção especial também deve ser dada ao diluente

Ele deve possuir características próprias, como sejam:

- a) - Ser de baixo custo, já que ele entra em maior % de volume na mistura.
- b) - Deve ter completa compatibilidade com o TBP e o complexo TBP · urânio.
- c) - Deve ser insolúvel em água
- d) - Deve ser estável em presença de ácido nítrico concentrado
- e) - Deve ter baixa viscosidade
- f) - Deve ser de fácil aquisição no mercado

Os diluentes que preenchem essas especificações, se situam entre os hidrocarbonetos alifáticos, dentre os quais se encontram o querosene e o varsol, aquele muito usado pelas refinarias, e, mais recentemente, a hexana, usada na refinaria de Weldon Spring⁽³¹⁾. O varsol, que é um produto da série parafínica, por motivos vários⁽²¹⁾ foi escolhido como o diluente a ser usado na usina piloto junto com o TBP e, uma das suas vantagens é a possibilidade do seu uso também para a purificação do tório. Entretanto, o alto teor de hidrocarbonetos aromáticos (18%) que influencia a degradação do TBP, somado ao seu preço mais elevado, parece indicar o querosene como um diluente mais econômico em escala industrial, o que, de certo modo, justifica a preferência das refinarias por este material. (ver tabela V)

Tabela - IV

Propriedades do n-Tributilfosfato⁽⁶⁾

Fórmula	(n-C ₄ H ₉ O ₃)PO
Peso molecular	266,32
Coloração	incolor
Densidade (g/ml a 25°C)	0,9730
Índice de refração, n _D ²⁵	1,4245
Ponto de fusão (°C)	- 80°
Calor específico (cal/g °C a 25°C)	0,41
Calor latente de vaporização (cal/g.mol)	14.680
Ponto de ebulição a 760 mm Hg (°C)	289
Ponto de ebulição a 1 mm Hg (°C)	121
Pressão de vapor a 100°C (mm Hg)	ca. 1,0
Pressão de vapor a 25°C (mm Hg)	0,006
Ponto de fulgor (°C)	146
Viscosidade a 30°C (millipoises)	29,5
Viscosidade a 25°C (millipoises)	33,2
Viscosidade a 20°C (millipoises)	37,4
Solubilidade em água a 25°C (g/l)	0,39
Solubilidade da água no TBP a 25°C (g/l)	64
Tensão superficial a 25°C (dines/cm)	25
Constante dielétrica	7,97

Tabela - V

Propriedades do Varsol (indicações fornecidas pela Esso Standard do Brasil)⁽³⁾

Densidade (a 15,5°C)	0,790
Ponto de fulgor (°C)	42
Curva de ebulição (°C)	160 - 198
Aromáticos (% aproximada)	18
Naftênicos (% aproximada)	40
Parafínicos (% aproximada)	42
Ponto de anilina (°C)	54
Kauri.butanol	36
Viscosidade a 25°C (millipoises)	11,52
Índice de refração a 20°C	1,4379

II.2.11. Concentração do solvente na mistura TBP - diluente

As percentagens de TBP - diluente usadas pelas refinarias de urânio variam de uma para outra, desde os 20% em Springfields⁽¹⁰⁾ até os 40% usados pelas usinas francesas⁽³⁾. Em nosso caso, a escolha recaiu em 35% de TBP para 65% de varsol (em volume)⁽²¹⁾, apesar da afirmativa da literatura⁽⁶⁾ de que nessa percentagem a densidade do extrato (FO) torna-se maior do que aquela da fase aquosa de alimentação, causando inversão de fase dentro da coluna de extração.

Como já foi dito acima, a mistura da FO de TBP - Varsol por nós usada, foi fixada em 35% em volume de TBP^(3, 4, 21). A densidade dessa mistura a 30°C é de 0,833, e, à medida que progride a extração ao longo da coluna, de estágio para estágio, a FO vai se enriquecendo de urânio e, simultaneamente, subindo de densidade. Pode chegar a um ponto em que, a densidade da FO ultrapassando a da FA, provoque uma inversão de fases no interior da coluna. Para isso, contribui muito a concentração inicial do TBP na FO, já que ele é o seu componente de densidade mais alta. Aliás, sobre este mesmo assunto Page⁽¹⁰⁾ e cols., de Springfields (Inglaterra), informam que a concentração de TBP - querosene naquela refinaria é de 20% em volume, porque desta forma, as densidades da FO durante todo o processo seriam sempre menores que a unidade e não haveria o risco da inversão de fase.

Em contra-partida, convém esclarecer que na extração, o ácido nítrico permanecendo quase todo na FA (operando-se a FO a um limite de 85% do ponto de saturação) a densidade da FA vai quase sempre além de 1,1 g.m⁻¹, como pode ser observado pela Tabela VI, em operações experimentais na Usina Piloto, só descendo um pouco quando a concentração do urânio na FO chega a um valor tão baixo quanto 105 g U/l. Mas, mesmo aí, em que uma parte do ácido nítrico da FA também foi extraído, a densidade da FA chega à 1,096 contra 0,984 da FO. Em seu ponto de saturação a FO chega à 1,020. Nestas condições, a inversão não é fácil de ocorrer.

A única inversão que ocorreu na Usina Piloto foi na coluna de reextração quando se tentava maior concentração de U na FA utilizando-se relações de volumes FA:FO = 1 (II.4.3.), operando-se em temperaturas de 60°C.

II.2.12. Extração

A operação "extração" consiste em transferir o urânio contido na fase aquosa (FA) da solução de alimentação sob a forma de nitrato de urânio contendo impurezas, para uma fase orgânica (FO) constituída de uma mistura de TBP - Varsol, pelo simples processo de contato entre as fases em contra-corrente, aproveitando a alta seletividade do TBP pelo urânio em relação aos outros elementos que constituem as impurezas, sob a ação dos pulsos.

No caso específico do I.E.A., em que o material de partida é um concentrado de urânio proveniente da industrialização da monazita, as principais impurezas são sódio, silício, fósforo, tório, e terras raras (ver tab.II) Estas últimas são as mais perigosas, sob o ponto de vista nuclear, porque elas incluem elementos de grande capacidade de absorção de neutrons (alta secção de choque) sem contar que, sob os efeitos da radiação, tais elementos liberam isótopos com secções de choque semelhantes⁽⁴⁾.

A operação de extração, para alcançar seus objetivos, está interligada a vários outros

fatores, igualmente importantes, os quais neste relatório serão abordados como vínculos que são do processo, apenas para esclarecer as operações realizadas e os resultados obtidos, sem recorrer a detalhes, para não alongar demasiadamente este trabalho.

Uma extração completa de urânio num sistema extrativo líquido - líquido, deve satisfazer a seguinte condição^(4,28,29,30),

$$E^U = m^U \frac{V_1^{org}}{V_o^{aq}} \geq 1 \quad (3)$$

onde:

E^U = fator de extração do urânio

m^U = coeficiente de distribuição do urânio $\left(= \frac{U_1^{org}}{U_o^{aq}} \right)$

V^{org} = volume da FO

V^{aq} = volume da FA

U_1^{org} = Concentração de U na FO de saída

U_o^{aq} = Concentração de U na FA de entrada

Para uso daquela equação, devem ser fixados 2 fatores, determinados pelas condições da extração: o valor da concentração de urânio que se deseja na FO de saída e a concentração do urânio da FA da solução nítrica de alimentação a ser purificada.

De acordo com a literatura^(3,4,6) a descontaminação das impurezas que acompanham o urânio é diretamente proporcional à concentração do U na FO. Portanto, deveríamos operar a coluna de modo que a FO atingisse seu limite de saturação e aí permanesse durante todo o tempo da operação. Entretanto, correríamos o risco de eliminar excessivo urânio pela FA de saída (refinado), caso houvesse algum desvio, como por exemplo, erro maior que 1% na análise da concentração de U ou vazões incorretas das bombas de alimentação, de modo que a relação de volumes pudesse sofrer alteração tornando $E^U < 1$ na equação 3. Num processo industrial, isso é relativamente fácil de acontecer. Além disso, verificou-se que um elevado índice de descontaminação era conseguido operando-se a FO em torno de 85% do seu ponto de saturação^(3,4,6), podendo-se chegar até os 70% para se obter um produto de pureza satisfatória⁽⁶⁾. Fixando-se, então, o valor de 135g U/l, que corresponde aos 85% da saturação da FO, procura-se dispor do valor da concentração do urânio na FA de alimentação, que pode ser qualquer, de acordo com a programação desejada. Entretanto, como já mencionamos no item II.1.7.1. industrialmente, quanto mais elevado for esse valor, maior será o rendimento em gramas de U extraído por unidade de tempo e de área (secção) da coluna. Suponhamos, então, que a concentração de U na FA seja de 270g U/l. Então, já poderemos calcular o coeficiente de distribuição m^U :

34

$$m^U = \frac{U_1^{\text{org}}}{U_o^{\text{aq}}} = \frac{135}{270} = 0,5 \quad (4)$$

Procuraremos, agora, determinar a relação de volumes que deve atuar na coluna de extração: Da equação (3) para $E^U = 1$ tiramos a relação:

$$\frac{V^{\text{org}}}{V^{\text{aq}}} = \frac{1}{m^U} = \frac{1}{0,5} = 2 \quad (5)$$

Então, já sabemos que na coluna de extração deveremos ter 2 volumes de FO para 1 volume de FA (nitrato de urânio).

Agora estamos em condições de calcular os volumes das duas fases. Fixando o volume da FA em 25 litros. h^{-1} , o volume da FO será dado de acordo com (5), ou $25 \times 2 = 50$ litros. $hora^{-1}$.

Somando - se as vazões das duas fases $25 + 50 = 75$ litros, e considerando que a vazão total em uma coluna deverá ser da ordem de $100 \text{ litros } dm^{-2}$, estamos dentro das previsões, pois a área seccional da coluna é de $107,5 \text{ cm}^2$.

Levando estes valores à equação (3), verificamos que eles satisfazem a condição de uma extração completa (≥ 1).

$$E^U = m^U \frac{V^{\text{org}}}{V^{\text{aq}}} = 0,5 \times 2 = 1$$

Se $V^{\text{org}} < 2$, para $m^U \leq 0,5$, não se cumpre a condição da equação (3) e a extração não será completa.

Na operação n.º 16 (tabela III), pode - se ver que a concentração do urânio na FA de alimentação era de $305 \text{ g } U/l$, e seguiu - se o seguinte cálculo:

$$m^U = \frac{U_1^{\text{org}}}{U_o^{\text{aq}}} = \frac{135}{305} = 0,442$$

$$\frac{V^{\text{org}}}{V^{\text{aq}}} = \frac{E^U}{m^U} = \frac{1}{0,442} = 2,27$$

Isto significa que, para a vazão de FA = 25 litros h⁻¹, a FO foi de 25 x 2,27 = 56,75 litros. hora⁻¹. Substituindo em (3):

$$E^U = 0,442 \times 2,27 = 1,00334 > 1$$

A extração, de fato, atingiu a 99,99%

II.2.12.1. A acidez na solução de alimentação (FA)

A acidez livre na FA de alimentação tem por fim favorecer a transferência do urânio da FA para FO⁽⁸⁾. Ela pode variar de 1 a 3 N em HNO₃. Na usina piloto do DEQ, este índice é mantido em 1 N (ver II.1.7.3).

Não esquecer que o ácido nítrico livre na solução compete, na extração por TBP, com o urânio que se deseja extrair. A maneira de se evitar isso é operar a FO na maior concentração possível, dentro dos 85% da saturação, isto é, com valores de U iguais ou bem próximos de 135g U/l. A medida que este valor diminui, geralmente devido a uma relação de volumes FO : FA maior que a calculada, então, se observa um aumento progressivo de acidez na FO (extrato). Alta acidez na FO não é conveniente, porque tende a impedir a transferência do urânio da FO para a FA na coluna de reextração, pela competição do HNO₃ com o urânio⁽¹⁹⁾.

Das operações na planta piloto, tiramos os valores da tabela abaixo (Tab. VI), pela qual vemos a acidez aumentar na FO à medida que o teor de U diminui naquela fase:

Tabela - VI

Aumento da acidez livre na FO com a diminuição da concentração de U. Acidez livre na FA de entrada: 1 N em HNO₃

Nº da Op.	U na FO (g/l)	Acidez	Dens. FO(30°C) (Extrato)	Dens. FA(30°C) (Refinado)
6	138,0	0,060	1,002	1,140
21-A	133,3	0,066	1,019	1,150
14	124,0	0,071	1,011	1,110
16	115,0	0,100	0,995	1,115
15	105,0	0,145	0,984	1,096

O aumento progressivo da acidez em função da concentração de U, pode melhor ser avaliado pela curva da fig. 14, que reproduz, num sistema de coordenadas, os valores acidez x concentração U no quadro da tabela VI

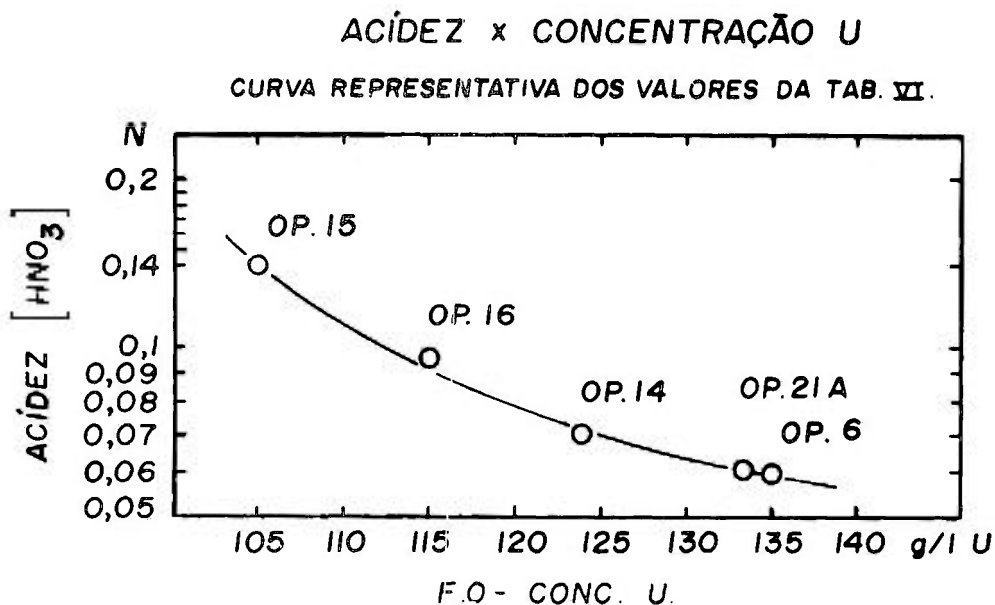
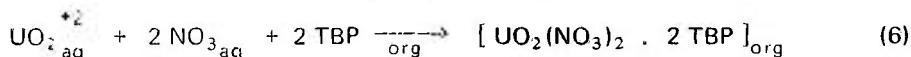


FIG. 14

2.12.2. Formação do complexo TBP - Nitrato de Urânio

Solução de nitrato de urânio em moderada acidez, quando é posto em contato com uma solução de TBP - Varsol é transferida para a fase orgânica segundo a conhecida reação^(5,6,22).



Se a extração envolve interação química, então, a recuperação do solvente, por reextração do urânio, envolve o reverso desta reação. Como a acidez influencia a extração, podemos dizer que, em moderada para alta acidez (em HNO₃), o equilíbrio desta reação se desvia para a direita, enquanto que, em baixa acidez se desvia para a esquerda⁽¹⁹⁾. Isso quer dizer que a extração é favorecida pela acidez livre na FA e a reextração pela baixa acidez da FO.

Segundo Harrington⁽⁶⁾, a distribuição do urânio nas duas fases é governada pela competição entre compostos doadores de íons. Sobre este aspecto, o íon urânio (UO₂⁺⁺) é o elétron receptor e o extratante (TBP) é o elétron doador. Os doadores são, geralmente, átomos

de oxigênio que fazem parte do grupo ou grupos funcionais do reagente de extração orgânico.

É nesta operação, no mecanismo desta reação, que ocorre a purificação do urânio. Em face da alta seletividade que o TBP tem para o urânio, nesta reação ele retira o urânio da solução em que se encontra, deixando as impurezas na fase aquosa original.

II.2.13. Tecnologia das Colunas Pulsadas

II.2.13.1. Cálculo do número de estágios teóricos (HETS)

As colunas pulsadas da unidade piloto aqui descrita foram dimensionadas de acordo com a experiência adquirida em trabalhos práticos e teóricos realizados sobre o assunto^(3, 12, 26, 27).

A coluna pulsada, operando por contato entre as fases em contra - corrente, pertence à categoria dos contatadores diferenciais, e portanto, o projeto deve ser baseado sob o conceito de "unidade de transferência". Contatadores diferenciais podem também ser projetados a partir do n^o de estágios em equilíbrio requeridos para efetuar uma dada separação e da altura de um estágio teórico equivalente (HETS). Entretanto, quando se consideram os equipamentos em escala industrial, a "eficiência dos estágios" e os dados de "HTU" e "HETS" (HTU - altura de uma unidade de transferência), que aparecem na literatura, devem sempre ser tomados com alguma precaução, porque eles, geralmente, foram obtidos em pequena escala sob condições de laboratório⁽¹⁹⁾.

O número de estágios em equilíbrio requeridos na extração, depende da relação de vazões entre as fases e do coeficiente de distribuição do soluto extraído.

Quando somente 3 componentes fazem parte do sistema, como é o caso do urânio em solução aquosa a ser extraído por um solvente, no qual as FA e FO são praticamente constantes no interior da coluna, então, o sistema pode ser representado por um diagrama triangular⁽⁴⁹⁾ e uma construção gráfica pode ser usada para encontrar o n^o de estágios em equilíbrio requeridos para efetuar uma dada operação.

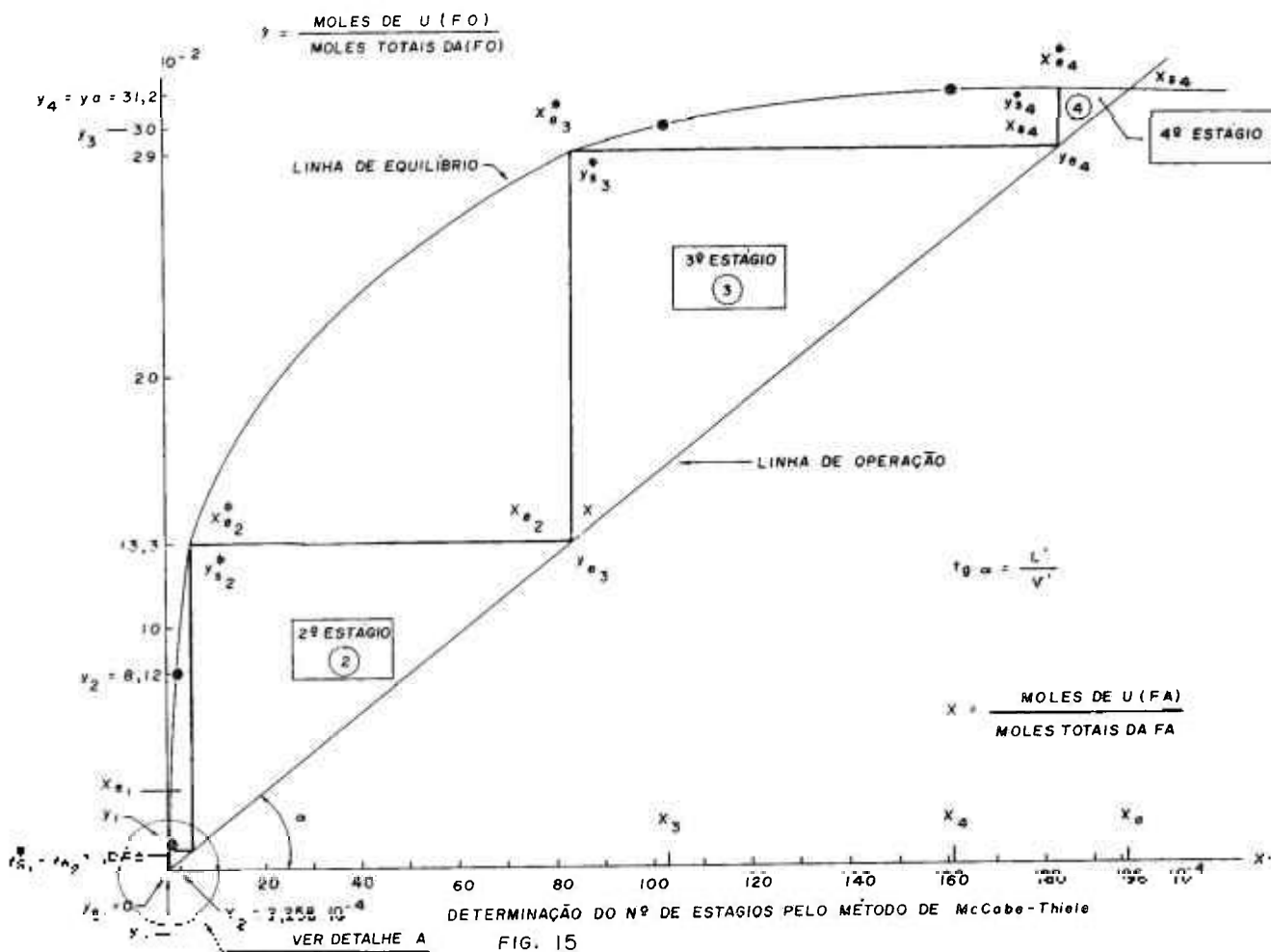
Embora esse sistema seja citado pela literatura^(28, 29), alguns especialistas são de opinião que os "testes de laboratório são, normalmente, o único ponto de partida para se achar o número de estágios em equilíbrio requeridos em tais casos".

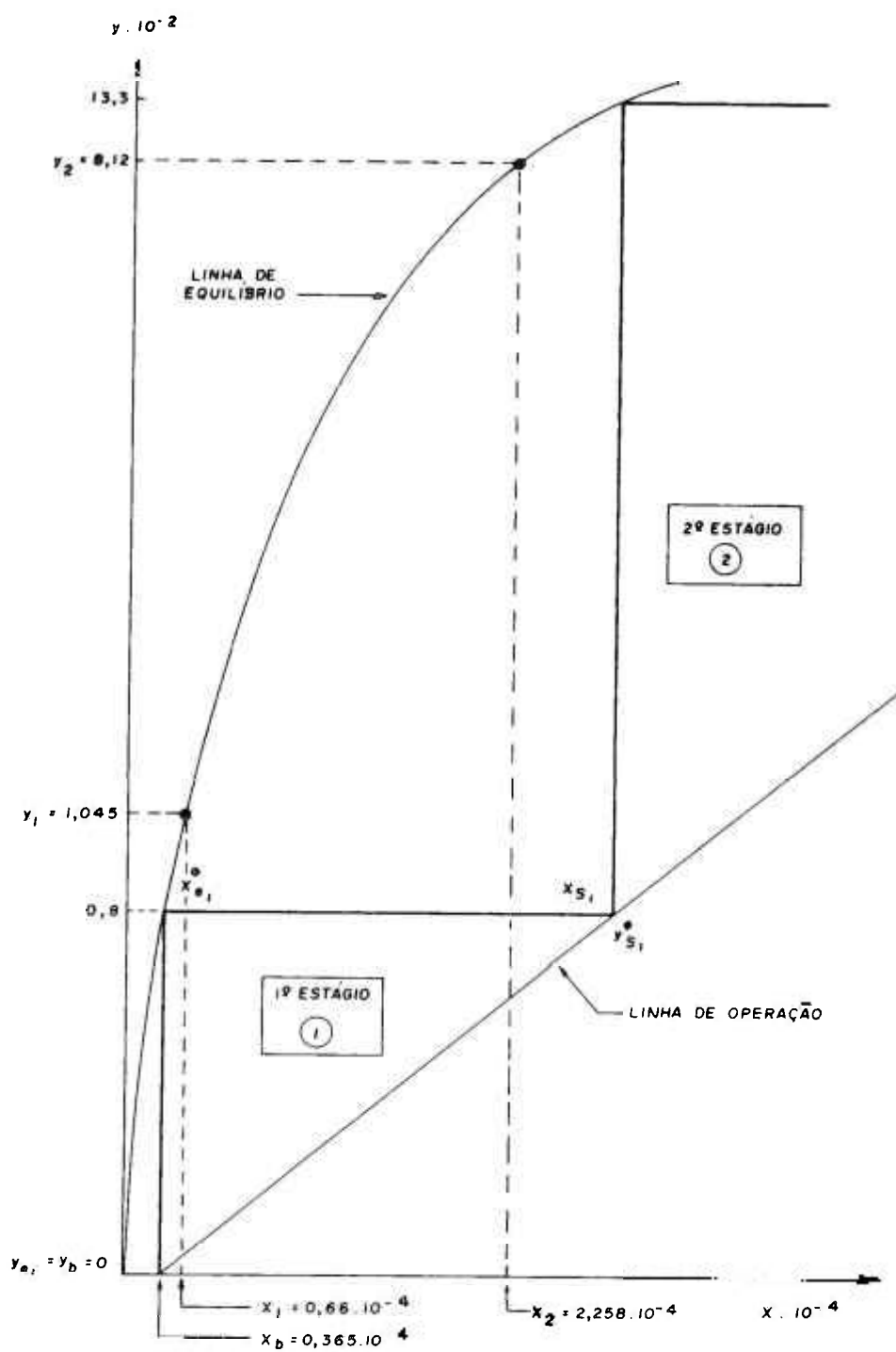
Partindo deste princípio, foi estudada a extração, em escala laboratório, usando - se uma bateria de misturadores - decantadores, em contra - corrente, descontínua (pseudo contra - corrente), com as soluções possuindo as seguintes características:

FA = Solução nitrato de urânio, 263g U/l, acidez 1,02 N (HNO₃)

FO = Solução TBP - Varsol a 35% (Volume/Volume)

A extração foi feita em 4 estágios, cujos valores de equilíbrio, por estágio, são dados na tabela abaixo:





DETALHE A
(AMPLIAÇÃO SEM ESCALA)

FIG. 16

EXTRAÇÃO
DETERMINAÇÃO GRÁFICA DO Nº DE ESTÁGIOS
 (MÉTOD DE Mc CABE - THIELE)

y = Fase Orgânica
 g U/l

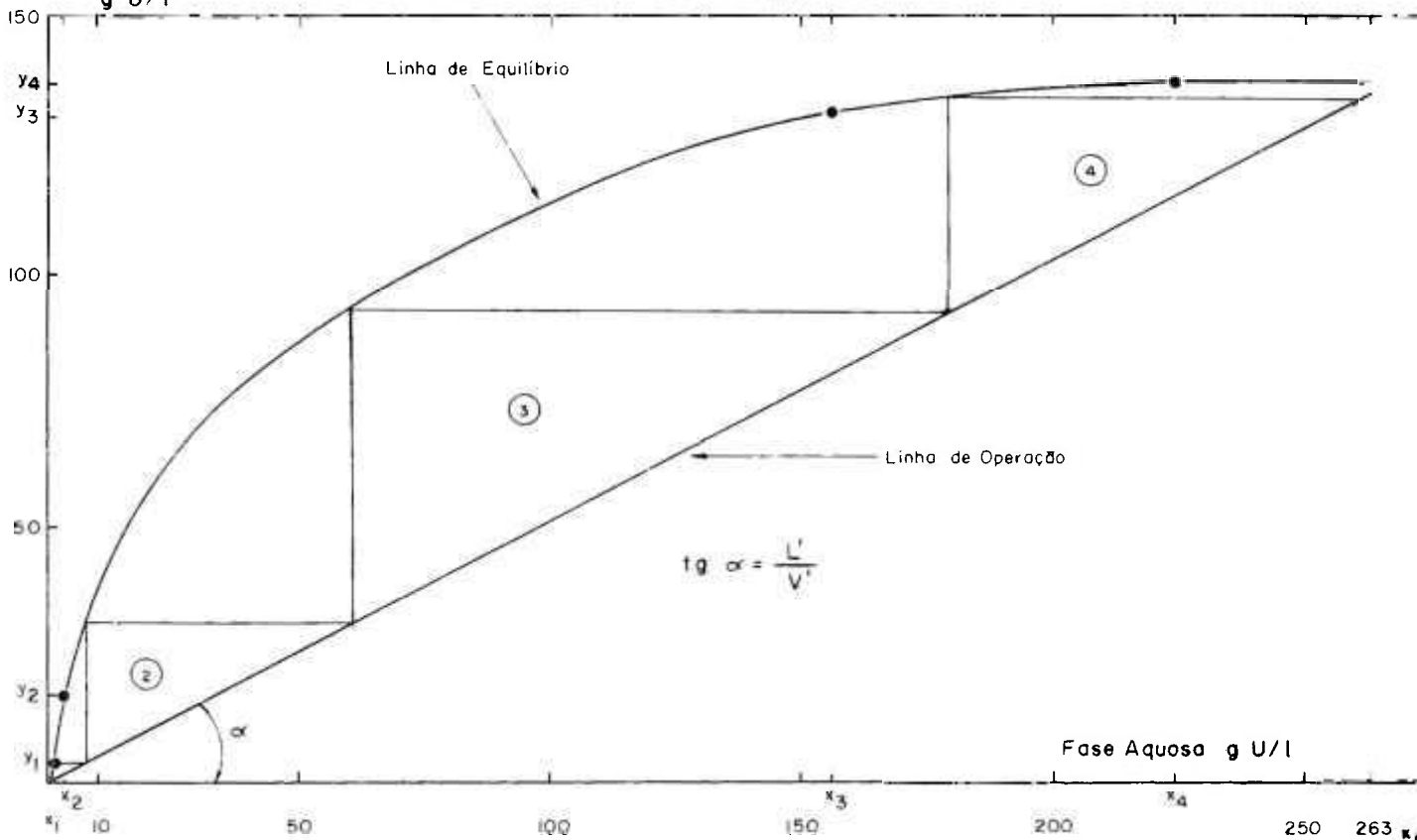


Fig. 17

Tabela - VII

Fase	Estágio 1 g U/l	Estágio 2 g U/l	Estágio 3 g U/l	Estágio 4 g U/l
Fase Orgânica	$y_1 = 3,2$	$y_2 = 26,7$	$y_3 = 130,6$	$y_4 = 136,9$
Fase Aquosa	$x_1 = 0,91$	$x_2 = 3,1$	$x_3 = 156,5$	$x_4 = 224,4$

II.2.13.2. Linha de Operação

Num processo extrativo, no qual os líquidos que entram em contato se enquadram no sistema ternário (fase líquida + soluto + solvente) em que a fase aquosa e o solvente sejam insolúveis entre si, a relação FO/FA se mantém constante ao longo de todo o sistema. No caso da operação de extração, a FA de alimentação sofre uma expansão da ordem de 8,5%⁽³⁾ em seu volume, que vai diminuindo à medida que progride a extração pela FO no transcurso da operação, de estágio para estágio até que, no último, a FA de saída (refinado), está com seu volume normal, enquanto o volume da FO (o extrato) foi aumentado em 4,5%. Este fenômeno, em decorrência da transferência de massa, em nada modifica as condições de funcionamento da coluna, cujas vazões, como já dissemos, não sofrem alteração, e a linha de operação correspondente é representada por uma reta (fig.15) num sistema de coordenadas retangulares.

A inclinação da reta será dada pela relação entre as vazões líquidas, sem urânio, da FA (L') e FO (V') ou $\text{tg}\alpha = \frac{L'}{V'}$ (valores molares).

As duas extremidades da reta são, então, fixadas pelas condições do processo⁽²⁸⁾, em frações molares, ou em g/l. No caso da usina piloto os dados médios tomados para os fluxos e concentrações em uma extração tipo foram os seguintes:

Entrada na Coluna

FA (L_a) = 25 litros/hora a 270g U/l e acidez de 1 N em HNO_3 .

FO (V_b) = 50 litros/hora da mistura (35% v TBP e 65% v de Varsol) sem U.

Saída da Coluna

FA (L_b) = 25 litros/hora a 0,5g U/l (como máximo) e acidez 0,9 N.

FO (V_a) = 50 litros a 135g U/l e acidez ~ 0,06 N.

Os valores que aparecem nas coordenadas do gráfico da fig.15 foram calculados de acordo com as equações seguintes, representando frações molares, e na fig. 17 em g U/l.

No eixo das abscissas (x) temos os valores em urânio na FA e nas ordenadas (y) os valores do urânio na FO.

Os valores em x^* e y^* que aparecem nos gráficos representam os respectivos pontos de equilíbrio.

$$\text{Valores de } x = \text{fração molar de urânio na FA} = \frac{C_u}{C_u + C_n + C_a} = (n^\circ \text{ puro}) \quad (7)$$

$$\text{Valores de } y = \text{fração molar de urânio na FO} = \frac{C_o}{C_o + C_{TBP}} = (n^\circ \text{ puro}) \quad (8)$$

onde, para valores de x

C_u = concentração molar do U na FA (moles/litro)

C_n = concentração molar do HNO_3 na FA (moles/litro)

C_a = concentração molar da água na FA (moles/litro)

A densidade da FA contendo nitrato de urânio, a 270g U/l na entrada (x_a) sendo = 1475 g/l (30°C), teremos, para um litro de solução:

$$C_u \text{ (moles de U)} = \frac{270}{238} = 1,15 \text{ moles}$$

$$C_n \text{ (moles de } \text{HNO}_3) = 63\text{g} = 1 \text{ Mol.}$$

$$C_a \text{ (moles de água)} = \text{massa do nitrato de urânio} = 394 \text{ g}$$

$$\text{massa do } \text{HNO}_3 \text{ (1 M)} = \frac{63 \text{ g}}{457 \text{ g}}$$

$$\therefore \text{ moles de água} = \frac{1475 - 457}{18} = 56,6 \text{ moles}$$

Substituindo esses valores em (7)

$$x_a = \frac{1,15}{1,15 + 1 + 56,6} = 196 \times 10^{-4}$$

$$x_a = 196 \times 10^{-4}$$

No decorrer da operação, x_a vai-se empobrecendo e tende para x_b (concentração de U na FA de saída). Admitindo como máximo o valor de 0,5g U/l teremos para x_b (equação 7).

$$x_b = \frac{2,1 \times 10^{-3}}{2,1 \times 10^{-3} + 0,9 + 56,6} = 0,365 \times 10^{-4}$$

$$x_b = 0,365 \times 10^{-4}$$

No eixo das ordenadas (valores de U na FO) cujos limites são y_a e y_b os valores de y serão achados do mesmo modo, usando a equação 8 onde:

C_o = concentração molar de U na FO de saída (moles /litro)

C_{TBP} = concentração molar do TBP (35% em volume) (mol/litro)

Obs.: Aqui desprezou - se o diluente (varsol), porque ele não tem função extrativa, sendo esta exercida somente pelo TBP. O diluente, neste caso atua como suporte, apenas.

Para o valor de $y_a (= y_4)$ (equação 8) temos

$$C_o = \text{moles de U na FO} = \frac{135}{238} = 0,568 \text{ moles}$$

$$(1 \text{ M de TBP} = 266,32, \text{ densidade a } 30^\circ\text{C} = 965 \text{ g/l})$$

$$\therefore C_{TBP} = \frac{0,350 \times 965}{266,32} = 1,27 \text{ moles}$$

Substituindo em (8), teremos para y_a

$$y_a = \frac{0,568}{0,568 + 1,27} = 0,31 \text{ (fração molar)}$$

$$y_b = 0 \text{ (zero), porque FO de entrada não contém urânio}$$

II.2.13.3. Linha de equilíbrio

A linha de equilíbrio é um gráfico representativo das condições de funcionamento reais (ou bem próximas), ao longo da coluna pulsada. Ela é obtida experimentalmente, porque torna - se muito difícil uma avaliação matemática de transferência de massa na área da interface de troca num determinado instante de tempo, se considerarmos que temos no interior da coluna em funcionamento, uma fase contínua (FO no nosso caso) e outra dispersa (FA), e que esta representa, em volume, por segundo, $1,365 \times 10^{-7}$ do volume total da coluna

($FA = 25 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} / 3600 = 6,95 \times 10^{-3}$; capacidade útil da coluna = $51000 \text{ ml} \cdot 6,95 \times 10^{-3} / 51000 = 1,365 \times 10^{-7} \text{ ml} \cdot \text{seg}^{-1}$).

Em razão disso fez - se uma operação de extração em laboratório, em 4 estágios, com soluções iguais às da coluna e mesma relação de volumes, em pseudo - contra - corrente, utilizando - se pequenos misturadores - decantadores. Determinando - se as concentrações de U em equilíbrio na duas fases em cada estágio (ver tab.VII), em g U/l, estes foram levados às coordenadas retangulares (fig.13) através das equações 7 e 8, representando as frações molares FA e FO da coluna de extração (abscissas e ordenadas, respectivamente). Pelos pontos assimatados traçou - se a "linha de equilíbrio" da coluna de extração, que possibilita um exame das condições de equilíbrio entre as fases em todo o curso da coluna.

Nos casos mais comuns o sistema ternário é composto apenas do solvente, soluto e fase líquida. Em nosso caso, temos o ácido nítrico 1 M na FA que concorre com o urânio na extração por TBP. Tal fato altera as características da extração e da lavagem, com a consequente alteração das condições da curva de equilíbrio nestas duas operações⁽⁶⁹⁾. Na reextração, este fato já é quase imperceptível, porque o índice de acidez é muito baixo (FO = 0 e FA \cong 0,02 N).

Então, no 1º caso, (extração) em que o ácido nítrico está presente em apreciável concentração, a curva de equilíbrio que melhor representa o funcionamento da coluna é aquela elaborada com frações molares (mol/mol)⁽²⁸⁾, porque ela leva em conta a molaridade presente de cada elemento na solução, e, do balanço de todos os valores que intervêm na operação se obtém o valor que representa as condições de equilíbrio no espaço considerado.

Para melhor ilustrar o que acima foi dito, as curvas de equilíbrio das operações de extração e lavagem foram obtidas pelos dois processos, mol/mol e grama/l cujas diferenças ressaltam com clareza, principalmente na operação de lavagem. Nesta, a FA entra com acidez zero (água desmineralizada) e, por ser 1/10 do volume da FO ela se concentra muito em HNO₃, alcançando 0,6-0,7 N, mais onitrato de urânio que é da ordem de 200g U/l.

No caso de altas concentrações do soluto, quando, então, não se cumpre a lei ideal de distribuição, a linha de equilíbrio deixa de ser reta e, neste caso, se utilizam somente os métodos gráficos⁽⁴⁹⁾, os quais mantêm sua validade e que se aplicam da mesma forma como se fosse reta a linha de equilíbrio.

II.2.13.4. Estágio ideal

O estágio ideal, segundo McCabe⁽³⁰⁾ é um padrão ao qual um estágio em operação deve ser comparado. Definido por Treybal⁽²⁹⁾, o "estágio ideal (ou teórico)" é onde o contato entre as fases é suficientemente íntimo e mantido por um período suficiente de tempo de modo que o equilíbrio de extração é estabelecido entre as fases. Uma vez alcançado esse ponto de equilíbrio (distribuição do soluto entre as fases), ele aí permanece, mesmo que se aumente o tempo e a área de contato indefinidamente.

II.2.13.5. Eficiência do estágio

Duas fases em contra - corrente permanecem em contato por um determinado espaço de tempo, percorrendo uma certa distância no interior da coluna. O estágio ideal libera, portanto,

duas fases em sentidos contrários, as quais espera - se que estejam em equilíbrio. Entretanto, se a agitação provocada pelos pulsos for inadequada, ou se o tempo de contato for mantido insuficiente entre os solventes e a solução a ser extraída, as fases que deixam o estágio não estarão em equilíbrio, ou como deve ser dito, a eficiência do estágio é menor do que 100%. Na prática, geralmente, os estágios não alcançamos 100%, e, em razão disso, aumenta - se o n° deles. Mesmo por razões de segurança, nas instalações industriais costuma - se aumentar 1 ou 2 estágios além do n° calculado. De acordo com Treybal⁽²⁹⁾.

$$\text{A eficiência do estágio} = \frac{n^{\circ} \text{ estágios ideais}}{n^{\circ} \text{ estágios reais}} \times 100 \quad (9)$$

II.2.13.6. Determinação do n° de estágios ideais (ou teóricos) pelo processo gráfico de McCabe - Thiele⁽³⁰⁾

Há vários métodos para a determinação gráfica do n° de estágios em um sistema extrativo líquido - líquido em contra - corrente, como por ex., o de coordenadas triangulares, muito citado pela literatura^(19,28,29,30) porém, escolhemos o de McCabe - Thiele por ser o mais difundido (fig. 15).

O cálculo dos valores das coordenadas x e y foi orientado pelas equações 7 e 8.

Traçou - se a "linha de operação" como descrito no ítem ((II.2.13.2.). Valores calculados: $x_a = 196 \cdot 10^{-4}$ e $x_b = 0,316 \cdot 10^{-4}$ (pontos extremos).

Em seguida traçou - se a "linha de equilíbrio" como descrito no ítem II.2.13.3. e os números achados foram:

Valores de x	Valores de y
$x_1 = 0,66 \cdot 10^{-4}$	$y_1 = 1,045 \cdot 10^{-2}$
$x_2 = 2,258 \cdot 10^{-4}$	$y_2 = 8,12 \cdot 10^{-2}$
$x_3 = 113 \cdot 10^{-4}$	$y_3 = 30,5 \cdot 10^{-2}$
$x_4 = 161 \cdot 10^{-4}$	$y_4 = 31,2 \cdot 10^{-2}$

Aplicando - se o método gráfico, acharam - se quatro estágios teóricos, conforme pode ser visto nas figs. 15 e 17.

Na fig. 15 temos o gráfico traçado pelos pontos calculados em fração molar (mol/mol) enquanto que na fig. 17 os pontos foram determinados aplicando - se os valores de \underline{x} e \underline{y} conforme a Tabela V, em gramas/litro.

É oportuno lembrar que esse número de estágios se refere a "estágios ideais" (ou teóricos), e que, geralmente, na prática, dificilmente a eficiência do estágio atinge a 100%. Isso quer dizer que, no dimensionamento da coluna, por medida de segurança, deve ser adicionado mais um estágio, pelo menos.

Na fig. 16 pode - se notar os detalhes, em escala ampliada, referentes às posições de x_b (limite de perda do urânio na FA de saída, valor este fixado pelo programador), x_1 e x_2 sendo os pontos de equilíbrio com y_1 e y_2 .

II.2.13.7. Estágios reais - eficiência

Sabe - se que a eficiência de um estágio varia, entre outras coisas, de acordo com o tipo de equipamento utilizado na extração. Ela é maior nos misturadores - decantadores de tipo descontínuo. Diminui nos de tipo contínuo e alcança os menores valores nos equipamentos que operam em contra - corrente do tipo diferencial⁽²⁹⁾. Isto se deve, segundo alguns autores, mais a uma decantação incompleta do que propriamente a uma agitação inadequada nos equipamentos industriais.

Em ordem de grandeza, admitem - se os valores de 90 - 92% para os misturadores - decantadores descontínuos, 80 - 90% para os misturadores - decantadores contínuos e 70 - 75% para os contatadores diferenciais, entre este as colunas pulsadas de placas perfuradas.

Aceitando, portanto, a eficiência de 75% nos estágios para as colunas pulsadas, teremos, para a coluna de extração descrita, os seguintes valores:

$$\begin{aligned} \text{Altura da coluna (H na fig.9)} &= 4,50\text{m} \\ \cdot 75\% \text{ de eficiência} &= 3,37\text{m} \\ \text{N}^\circ \text{ de estágios teóricos} &= 4 \\ \text{Altura de estágio real (médio)} &= \frac{3,37}{4} = 0,84\text{m} \\ \text{N}^\circ \text{ de estágios reais} &= \frac{4,50}{0,84} \cong 5,5 \text{ estágios reais.} \end{aligned}$$

Aplicando - se a equação 9 para o cálculo da eficiência dos estágios na coluna de extração da unidade piloto do IEA, que, como vimos pelo gráfico, é igual a 4 estágios teóricos e 5,5 estágios reais, temos

$$\eta = \frac{4}{5,5} \times 100 = 74,5 \quad (\sim 75\%)$$

A "eficiência" na prática, é avaliada pela concentração do urânio residual existente na FA de saída, admitindo - se que o fator de extração E^U (eq. 3) seja > 1 .

Como se pode notar na tabela acima, as perdas de urânio (residual) na saída da fase aquosa (FA), são mínimas, variando de 22 a 70mg de U/litro, muito aquém do valor fixado para o cálculo, que foi de 500mg U/litro.

Tabela - VIII

Op. N ^o	Conc. de U na FA de saída mg U/l	Op. N ^o	Conc. de U na FA de saída mg U/l
6	60	15	22
7	28	16	24
8	63	17	40
14	60	23	70

II.2.14. Operação de Extração (fig. 18)

Em prosseguimento ao exposto no item II.2.12 (Extração), em que foram descritos os princípios básicos para uma extração completa (ou quase completa) do urânio de uma fase aquosa pelo TBP, devemos acrescentar as operações efetuadas na coluna para se conseguir os resultados desejados, conforme nossa experiência na Usina Piloto.

A coluna opera com 4 estágios teóricos em FO contínua e 5,5 reais com uma vazão que pode chegar aos 100 litros/hora. Normalmente, não deve ultrapassar os 80 litros/hora (soma das duas fases) porque iria sufocar a coluna de reextração⁽³²⁾.

A coluna é alimentada por um conjunto de duas bombas dosadoras e um gerador de pulso, de funcionamento simultâneo. As bombas são previamente calibradas para as vazões programadas e o gerador de pulso calibrado para o "af" mais conveniente.

II.2.14.1. Temperatura de extração

Todas as operações de extração foram feitas à temperatura ambiente, variando de 10 a 30°C, sem que tenha sido notada qualquer influência.

II.2.14.2. Tratamento prévio do diluente (Varsol)

Também não foi aplicado nenhum tratamento visando a estabilização do solvente - diluente. Considerando que se trata aqui, de uma operação em escala piloto com possível aplicação industrial no país, e considerando a elevação de custo que tal tratamento importaria ao processo, em equipamentos, reagentes e mão de obra, resolveu - se experimentar a extração sem o tratamento preconizado pelos pesquisadores Bril e Camargo⁽³³⁾.

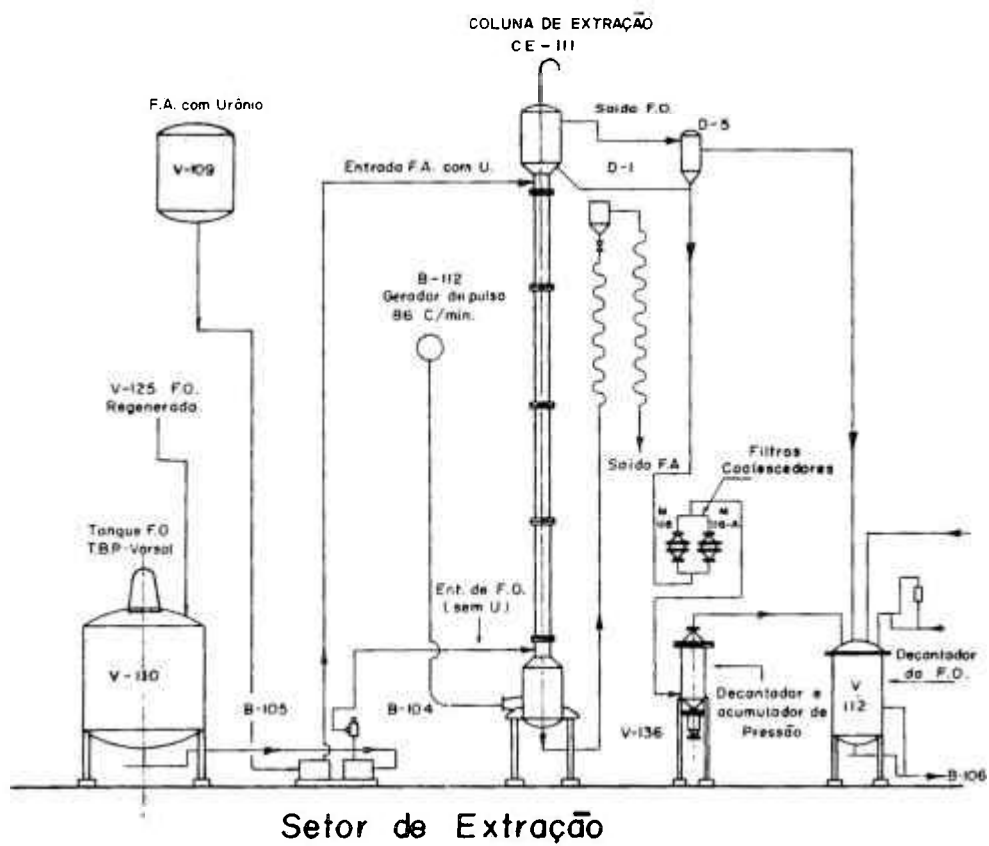


Fig. 18

O único tratamento utilizado é o "post - reextração" isto é, quando a fase orgânica (FO) abandona a coluna de reextração, de modo que essa fase possa ficar em condições de ser recirculada (os detalhes da operação serão descritos mais adiante).

11.2.14.3. Equilíbrio da coluna

Ao iniciar - se uma operação por solvente em coluna pulsada, como se sabe, a fase aquosa de alimentação contendo urânio é injetada pela parte superior da coluna, enquanto a FO é introduzida pela parte inferior (fig. 18).

Com o auxílio dos pulsos e pela diferença de densidades, estas duas correntes líquidas vão se contatando, uma cedendo e a outra recebendo o urânio a extrair, realizando o que se conhece em "operações unitárias" como extração líquido - líquido. Então, ao longo da coluna de altura H, vamos encontrar, para cada ΔH , uma certa quantidade de U de concentração Δx e Δy em cada fase. Quando estas quantidades Δx e Δy estiverem estabilizadas, quando elas tiverem sempre o mesmo valor para cada ΔH considerado da coluna, então diz - se que a coluna está em equilíbrio. Isto pode ser comprovado pela análise de laboratório. Quando os valores analíticos entrarem em regime de repetição é a indicação de que a coluna chegou ao equilíbrio. Isto geralmente leva algumas horas. Na usina piloto aqui descrita, a coluna de extração entra em equilíbrio entre 7 e 9 horas.

Um controle rápido pode ser feito no mesmo local das colunas, pela simples tomada de densidades dos líquidos (duas fases) da coluna, a uma determinada temperatura. Tira - se a amostra cada hora (ou meia hora) e medem - se as respectivas densidades a 30°C , anotando - as em uma "folha de serviço". Quando as densidades acusarem os mesmos valores (ou bem próximas) a coluna está em equilíbrio.

Um exemplo típico de coluna em equilíbrio pode ser visto na fig. 19 referente à operação 8, utilizando FA de alimentação de 270g U/l.

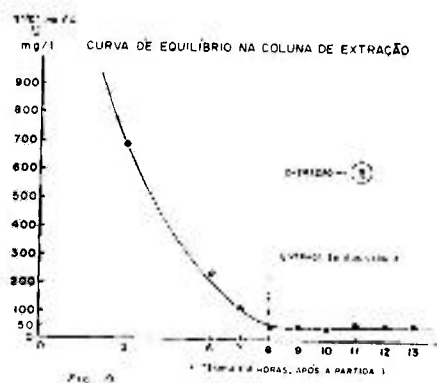
Dados:

Fase de Alimentação: Nitrato de urânio = 270g U/l

Acidez: 1 N (HNO_3)

Fase orgânica (FO) = 35% V TBP

65% V Varsol



Operação Nº 8

Relação de vazões FO/FA = 2,02.

Fase contínua: orgânica

Utilizando concentração mais alta de U na FA de alimentação (300g U/l) podemos observar na fig. 20, que a coluna entrou em equilíbrio em 9 horas de funcionamento contínuo, na operação 17.

Dados da operação 17

Fase de alimentação: Nitr. de uranilo = 300g U/l

Acidez: 1 N (HNO₃)

Fase Orgânica (FO) = 35% V TBP

65% V Varsol

Relação de vazões FO/FA = 2,4

Fase contínua: orgânica

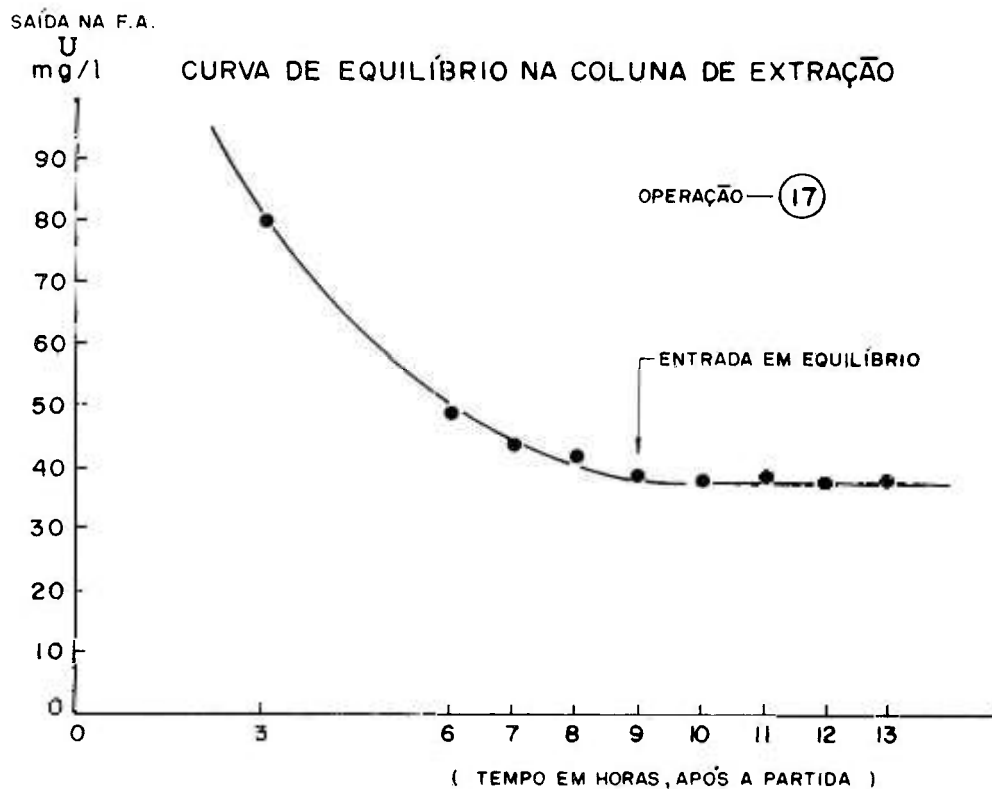


Figura 20

II.2.14.4. Interface

Um detalhe importante na operação da coluna é o controle da interface. No visor da parte inferior (ou superior) da coluna (fig. 9) há uma linha de referência, sobre a qual a interface deve

permanecer. Embora as vazões de entrada sejam mantidas constantes pela ação das bombas dosadoras, a variação do nível da interface fará variar as vazões de saída da coluna, alterando a relação de volumes no seu interior, modificando a área interfacial de troca. Portanto, é de toda a conveniência que a interface seja mantida no seu nível de referência, com a menor variação possível.

Na piloto aqui descrita, o controle da interface é feita manualmente, pelo acionamento, em intervalos de tempo, de uma válvula da FA de saída. Estudos de comando automático foram feitos no DEQ^(1,2) utilizando sonda de condutância e controle eletrônico com bons resultados, em colunas de laboratório. Não obstante, a sonda deveria ser retirada cada 80 horas (em média) para limpeza, o que, num processo industrial de produção contínua seria muito difícil, visto que a retirada da sonda implicaria na paralização da coluna e seu esvaziamento. Uma solução adicional seria a inclusão, no seu interior, de um equipamento de ultra-som para limpeza automática da sonda, porém, isso ainda não foi tentado.

Outra solução para manter o nível da interface automaticamente foi apresentada usando indicadores de nível de comando pneumático^(34,35). Este dispositivo será tentado no DEQ na instalação de purificação do tório por colunas pulsadas.

II.2.14.5. Bombas de alimentação das fases líquidas para as colunas.

As fases líquidas que alimentam as colunas pulsadas são mantidas por bombas dosadoras (fabricação "Lapp" - USA), conforme a Tabela IX abaixo. Nesta tabela se incluem, também, as bombas (geradores) de pulso para cada coluna.

Tabela - IX

Bombas dosadoras usadas com as colunas pulsadas da Usina Piloto

Modelo de fábrica	Identif. (Us. Piloto)	ϕ Pistão (poleg.)	Curso (poleg.)	Vazão máx. (l/h)	Curso do Indicad.	Frequenc. de funcion. (ciclo/minut.)
CPD-1	B-104	1	1	44,6	0-192	58
CPD-2	B-105	1	1,6	70,5	0-242	58
PPD-2	B-106	1	1,6	70,5	0-242	58
CPD-1	B-107	0,5	1,0	10,85	0-192	58
CPD-2	B-109	1,0	1,6	70,5	0-242	58
CPD-2	B-110	1,25	1,6	110,0	0-242	58
CPD-4	B-112,3,4	3,0	3,2	0,300*	0-324	86

* Volume máximo por curso do pistão.

No caso particular da coluna de extração (prefixo CE - 111) ela é alimentada pelas bombas de prefixo B - 104 para a FA e B - 105 para a FO.

II.2.14.6. Fase Aquosa

A B - 104 tem capacidade máxima de 44,6 litros/hora. Esta capacidade é mais que suficiente pelos seguintes motivos:

- A capacidade máxima da coluna (flooding) é função do seu diâmetro ($\sim 100 \text{ .h}^{-1} \text{ .dm}^{-2}$). A coluna tem $1,07 \text{ dm}^2$ de secção de área cruzada.
- O volume total de líquidos de alimentação é a soma dos volumes FA + FO.
- O volume da FO é, geralmente, de 2 a 2,7 vezes o volume da FA (ver II.2.12).
- Deve - se levar em conta que o volume da FO utilizado na extração é aumentado, na coluna de reextração, de 1,15 a 1,6 vezes, quando se opera a quente ou a frio, respectivamente.

Portanto, considerando todos estes fatores, chega - se à conclusão de que não se deve utilizar mais que 25 - 30 litros/hora na FA, pelo que a B - 104 opera com folga dentro da sua faixa de utilização.

II.2.14.7. Fase Orgânica

A bomba dosadora de prefixo B - 105 é a responsável em suprir a FO que recebe do tanque V - 110 (ver fig. 3) e recalca - la para a coluna. Sua capacidade máxima é de 70,5 litros/hora e, também, está corretamente dimensionada para a coluna de extração pelos seguintes motivos:

– Se a coluna de extração operar na FA com vazão máxima de 30 litros/hora (a 270 g U/l), então a B - 105 deverá dar 60 litros/hora (FO :FA = 2), também como máximo. A coluna de reextração neste caso, não poderá operar a frio com relação FA : FO = 1,55 o que daria para a FA = FO x 1,55 = 60 x 1,55 = 93 litros/hora. Somando com os 60 da FO (60 + 93 = 153 litros/hora) haveria sufocamento da coluna (flooding), pois estaríamos operando acima do limite de segurança (136 litros/hora). Desta forma, 60 litros/hora é o limite máximo que seria exigido da B - 105 para a FO, e para operar a quente a coluna de reextração ($60 \times 1,15 + 60 = 129$ litros/hora).

– Se a FA operar com concentrações maiores que 270g U/l, o seu fluxo deverá ser diminuído de modo que a relação FO : FA = n, n sendo um n^o tal que n . FA = 60, pelas mesmas razões expostas acima.

Então, vemos que a B - 105, que pode operar até 70,5 litros/hora, também trabalha com folga dentro da sua faixa, já que nunca pode passar dos 60 litros/hora.

Estas bombas têm resposta linear, e assim, para calcular um dado volume que se queira injetar na coluna, basta consultar a linha de vazões (que é uma reta) cujas coordenadas indicam

a vazão em função do n.º do calibrador situado na parte superior da bomba.

Apesar disso, prevendo possíveis distúrbios no funcionamento das bombas ou no circuito correspondente, foram inseridos medidores de vazão os quais enviam seus valores para os instrumentos no painel de controle. Com isto, o operador pode, a qualquer momento, se certificar do funcionamento de cada unidade.

II.2.14.8. Fase Aquosa na saída da coluna de extração (Refinado).

A FA entrando no topo da coluna, carregada com urânio, sai pela parte de baixo do decantador inferior da coluna, quase sem urânio.

Ela deve conter um mínimo de U (0,006 – 0,1g U/l). Normalmente, se tudo funcionou dentro das previsões, de acordo com a eq.3 (II.2.12), o máximo de U deverá andar em torno de 100mg U/l (ver tabela VIII). É claro que estes resultados se acham ligados diretamente ao dimensionamento da coluna (HETS, HTU, etc.). Mas, em tese, admite-se que tudo esteja correto. Isto corresponde a um mínimo de 99,9% de extração, o que deve ser considerado normal em instalações de colunas pulsadas. Na usina de Malvesi (França), a FA de saída leva, apenas, 0,001 – 0,010g U/l⁽⁷⁾, operando em FA contínua, enquanto que na usina de De Gussa (Alemanha) o refinado sai com 0,050g U/l, não sendo recuperado⁽³⁶⁾, em FO contínua.

Este urânio residual sai acompanhado de grande número de elementos químicos como impurezas e ácido nítrico de 0,8 - 0,9N. Segundo a literatura, a recuperação deste urânio não é econômica. Talvez se pudesse contornar a situação fazendo passar essas soluções altamente diluídas, em colunas trocadoras de íons, visando não somente recuperar urânio residual mas, também, alguns elementos químicos que o acompanham, principalmente o Th e TR, ou algum outro elemento de interesse mais imediato.

Entretanto, admitindo-se a possibilidade dessa FA de saída conter mais U, esse efluente é encaminhado, na Usina Piloto, a um tanque (V - 128) para decantação de eventual FO arrastada e, em seguida, descarregado, continuamente, no tanque V - 126. Deste tanque, então, se houver conveniência, descarrega-se a solução por gravidade, no tanque V - 127 para recuperação, cuja operação será abordada em outro capítulo.

II.2.14.9. Fase Orgânica na Saída da Coluna de Extração (Extrato)

Esta fase, isenta de urânio quando injetada pela bomba B - 105 na parte inferior estreita da coluna, sai no topo da mesma carregada com urânio, com uma concentração ao redor de 135g U/l (ver considerações no item IV - 8). Este valor pode variar segundo a programação, é claro, mas esse é o valor que mais se ajusta às conveniências da operação porque ele representa 85% do valor da saturação da FO, em torno do qual se obtém a melhor descontaminação de impurezas^(3, 4, 6). Esta fase é levemente ácida (0,05 – 0,06 N em HNO₃). Por efeito da transferência do urânio vindo da FA, esta fase sofre uma expansão de volume da ordem de 4,5%^(3, 4), a qual deve ser levada em conta na operação seguinte (lavagem).

Para esta fase é transferido o urânio seletivamente (propriedade do TBP), já em estado de

grande pureza, quase em grau nuclear.

II.2.14.10. Descontaminação de impurezas no processo de Extração

O valor do fator de descontaminação de impurezas depende, em alto grau, da concentração do urânio na FO de saída, e, em menor grau, da concentração do urânio na FA de entrada⁽⁴⁾.

Considerando que o Th está acompanhado de alguns elementos que constituem as TR (lantanídeos) que possuem as mais elevadas secções de choque (alta absorção de neutrons), uma descontaminação do Th representará, automaticamente, uma descontaminação dos elementos indesejáveis mais perigosos sob o ponto de vista de "impurezas", depois do boro.

Estudos feitos neste sentido⁽⁴⁾, mostraram que os melhores resultados foram obtidos quando se opera com a relação de volumes V^{org}/V^{aq} muito próximo do limite inferior permitido pela eq.(3). Acontece, porém, que na prática, essa relação V^{org}/V^{aq} , assim como as outras variáveis do sistema, não podem ser mantidas em condições de extrema rigidez. Deve - se admitir, normalmente, certas flutuações dessas variáveis. Por exemplo, para se evitar perda de urânio por extração incompleta, no caso da eq. (3) $E_n^U < 1$ devido à relação de volume V^{org}/V^{aq} cair abaixo do mínimo permissível, então, por medida de segurança, se deveria operar com essa relação ligeiramente acima do seu valor limite, mesmo correndo o risco de reduzir a descontaminação de impurezas. Para se ter uma idéia da influência do valor da alta concentração de U na FO no processo de descontaminação na etapa de extração, vamos reproduzir duas tabelas mostrando estudos feitos nesse sentido⁽⁴⁾.

Conforme a Tabela X, foi usada uma concentração de U na FA = 300g U/l. Variando - se a relação V^{org}/V^{aq} , de maneira que a concentração de urânio na FO (U_1^{org}) variasse apenas de 135,5 a 120g U/l, viu - se que o coeficiente de descontaminação do Th caiu de 128 para 1,6, quer dizer, a um valor sem nenhum sentido prático.

Tabela - X

Nº de Exp.	U_0^{aq} (g/l)	U_1^{org} (g/l)	Relação de volumes V^{org}/V^{aq}	Acréscimo na relação de vols. (%)	Coefic. Descontaminação. Th/U
1	300	135,5	2,215	-	128
2	300	132,0	2,27	2,47	16
3	300	129,0	2,32	4,50	5,8
4	300	120,0	2,50	12,80	1,6

Observa-se que na exp.2, uma diferença de 3,5g/l ($135,5 - 132 = 3,5$) na concentração do U na FO de saída, em consequência de uma elevação de apenas 2,47% na relação de volumes, provoca uma queda brutal do coeficiente de descontaminação de 128 para 16.

Na tabela seguinte (Tab.XI), foi reduzida a concentração de U na FA para 220g U/l. Nesta tabela observa-se que com menor concentração de U na FA, os coeficientes de descontaminação não caem tão bruscamente, mas se reduzem, ainda de maneira substancial.

Tabela - XI

Nº	U_o^{aq} (g/l)	U_1^{org} (g/l)	Relação de volumes V^{org}/V^{aq}	Acréscimo na relação de vols. (%)	Coefic. de Des- contaminação Th/U
1	220	132	1,67		87
2	220	129	1,705	1,83	80
3	220	120	1,83	8,75	3,6

Analisando as tabelas acima, vê-se com clareza que uma descontaminação satisfatória Th/U na extração, somente é possível operando-se **bem próximo do limite inferior** da relação de volumes V^{org}/V^{aq} permitido pela equação (3). Para não correr o duplo risco de perder U na FA de saída por extração incompleta e/ou reduzir o fator de descontaminação do Th/U a um valor inexpressivo pelo aumento da relação de volumes V^{org}/V^{aq} , mesmo pequeno, seria preferível operar-se a FA em concentrações de urânio mais baixas. Isto, é claro, no caso de se usar concentrados onde os teores de Th e TR são elevados como é o caso dos oriundos do processamento da monazita fornecidos pela A.P.M.

O uso do sulfato de sódio (ou ácido sulfúrico) pode contornar esta situação^{3,4)}. A diminuição dos íons de tório pelo íon SO_4 é efetivada pela formação de complexo de fórmula geral $Th(SO_4)^{(4-2n)}$ ⁴⁾. Por adição do íon SO_4 consegue-se uma redução seletiva do coeficiente de distribuição do Th, o que permite alcançar fatores de descontaminação Th/U satisfatórios, mesmo usando valores de V^{org}/V^{aq} acima dos indicados pela equação (3). Em condições normais, o fator de descontaminação urânio - tório é em torno de 100. Levando-se em consideração de que os fatores de descontaminação urânio - terras raras são variáveis, porém, maiores que os fatores urânio - tório em face dos baixos valores dos coeficientes de distribuição das terras raras (Sm, Eu, Gd = 0,075 e Dy = 0,06), então, a descontaminação urânio - terras raras será ainda superior à do urânio - tório⁴⁾. Esta é a razão pela qual se adiciona sulfato de sódio na preparação da solução de nitrato de urânio, na operação do Setor I da Usina Piloto, conforme descrito em II.1.7.2.

Além das terras raras deve - se destacar como impurezas "perigosas" (alta secção de choque), o Cádmio (= 2550) e boro (= 755).

Na operação de extração é onde se dá a principal descontaminação das impurezas, pela extração seletiva do urânio pelo TBP. Considerando todos os fatores em jogo, já descritos em páginas anteriores, podemos apresentar uma tabela comparativa das impurezas com seus fatores de descontaminação na operação extração. As análises aqui apresentadas foram executadas pelo laboratório de Espectrografia do DEQ., e referem - se a análises semi - quantitativas.

Tabela - XII

**Descontaminação de impurezas na Extração do Nitrato de Uranilo
por TBP-Varsol. Operação nº 6 na unidade Piloto**

Impurezas no Material de Partida - DUS. Conf. Tab.II		Impurezas na Fase Orgânica de Saída ppm/U ₃ O ₈	Fator de Descontaminação
Elemento	ppm/U ₃ O ₈		
Boro	2	0,3	6,66
Cobre	10	1,4	7,15
V	40	11,0	3,64
Mo	5	3,0	1,65
Si	6,5 . 10 ³	80,0	81,50
ThO ₂	6,0 . 10 ³	79,0	76,00
TR *	12,0	1,58	7,6
Fe	1000	14,0	71,5
Cd	70	0,1	700
Pb	150	1,0	150

* Da Tabela II

II.2.14.11. Operação com Fase Orgânica Contínua

A coluna de extração deveria operar em fase aquosa contínua e, portanto, com fase orgânica dispersa, porque, segundo a literatura⁽³⁷⁾, é melhor dispersar a fase com maior vazão volumétrica para que a área interfacial de troca seja maior. Na extração, o volume da FO é, normalmente, 2 vezes maior que o da FA, e, portanto, deveria ser a fase dispersa. Neste caso, a interface estaria situada no decantador superior da coluna.

Acontece, porém, que se verificou experimentalmente, que a extração em fase aquosa contínua só pode ser usada em operações contínuas e não intermitentes como é o caso normal

da piloto de purificação de urânio do I.E.A. A operação das colunas em fase aquosa contínua envolveu tais diferenças em HTU e HETS que elas serão descritas em outro relatório.

Em face dos inconvenientes observados, onde o principal é a obrigatoriedade de operar as colunas continuamente 24 horas por dia, nem sempre possível em uma instalação do tipo piloto, foi adotado o uso da Fase orgânica contínua nas três colunas.

A operação em FO contínua também tem suas desvantagens. Sendo ela bem mais viscosa a sua movimentação em torno dos furos das placas torna-se mais lenta, principalmente se o material das placas perfuradas for o aço inoxidável. Isto resultará o prematuro sufocamento da coluna se as vazões não forem reduzidas a valores adequados os quais são cerca de 50% menores do que em fase aquosa contínua. Admite-se, de uma maneira geral, que a soma das vazões (FA +FO) em um sistema pulsado em fase orgânica contínua, seja da ordem de 100 litros por dm^2 de área seccional da coluna, sem sufocamento.

II.2.14.12. Filtros Coalescedores

Quando a FO deixa a coluna de extração pela sua parte superior, ela cai, por gravidade, sobre um conjunto de filtros coalescedores (M - 116 - A da fig. 18). A FO, ao abandonar a coluna, já passou por um período de decantação no decantador superior da coluna, cujo tempo de residência é de uma hora. A parte de FA eventualmente arrastada, na decantação, volta ao interior da coluna por efeito de densidade. Entretanto, há emulsão da FO provocado pela ação dos pulsos, decorrendo daí a necessidade dos filtros coalescedores.

Estes filtros, contendo Celite nº 545, tem duas finalidades: quebrar a emulsão e reter micro - cristais orgânicos (sólidos semi - coloidais) que se formam na etapa de extração⁽³⁾. Ambos concorrem para o abaixamento dos fatores de descontaminação, razão pela qual a FO deve passar por um processo de clarificação, que, no caso, é feito pelos filtros M - 116 e M - 116 - A, antes da operação de lavagem.

Os filtros citados trabalham em paralelo, porém, só um é ligado ao circuito de cada vez. Quando o manômetro do filtro acusar uma pressão de $0,4 \text{ kg/cm}^2$ (pressão da coluna líquida que incide sobre o filtro) é sinal de que está no limite e deve ser desligado. Simultaneamente é colocado o 2º filtro em circuito, sem interrupção do processo.

A camada filtrante tem 2,5 cm de espessura e é constituída por Celite nº 545, (terra de infusórios), e tem cumprido muito bem suas finalidades. A solução orgânica sai límpida e a fase coalescida é decantada, em parte, no tanque V-136, seguinte.

II.2.14.13. Descarga da FO

Saindo dos filtros M-116-A, a FO se dirige a um pequeno tanque, V-136, entrando pela parte inferior e tangenciando a parede do vaso, de modo a provocar, logo de entrada, a separação da FA coalescida. Por efeito de densidade ela decanta, sendo removida daí a longos intervalos de tempo. A FO enche o pequeno tanque V-136 até os 2/3 do seu volume, onde encontra um tubo que se comunica com o tanque V-112, tanque intermediário para a etapa de lavagem. Neste tanque, munido de visores, pode-se examinar bem a solução que vem da coluna de extração. Ao mesmo tempo prossegue a decantação da FA coalescida iniciada no tanque

V-136, dispondo de um tempo de residência de 30 minutos.

A saída para a alimentação da bomba B-106 para a coluna de lavagem, é lateral, e situada a 30 cm da base, de modo a permitir uma perfeita decantação, e a retirada, pelo fundo, do material decantado.

II.2.14.14. Dados numéricos de uma operação-tipo, de extração^(*)

Densidades da mistura TBP/Varsol, a 30°C (g/ml)	0,833
Densidade de saturação da FO(a 30°C) (g/ml)	1,020
Concentração da Fase Aquosa, alimentação (g U/l)	270
Concentração da Fase Orgânica de saída (g U/l)	135
Aumento de volume da Fase Orgânica (%).....	4,5
Diminuição de volume da Fase Aquosa de saída (%).....	8,5
Capacidade máxima das bombas dosadoras de alimentação (a 58 ciclos/minuto).	
B - 104 (Fase Aquosa) litros/hora.....	44,6
B - 105 (Fase Orgânica) litros/hora.....	70,5
Temperatura na operação de extração	ambiente
Relação de fluxos na entrada da coluna: V_{org}/V_{aq}	2:1
Estágios teóricos equivalentes necessários	4
Estágios reais utilizados pela coluna.....	5,5
Fase Contínua	orgânica
Posição da interface	Em baixo

II.2.14.15. Características da Coluna de Extração CE-111

Altura total (metros)	6,10
Altura útil (metros)	4,50
Diâmetro interno (mm)	117
Material da coluna	Inox 304
Espessura das paredes (mm).....	4
Secção interna da parte útil (estreita)(dm ²).....	1,10
Tolerância no diâmetro das placas (mm).....	1,0
Número de placas perfuradas	90
Espessura das placas (mm)	4
Material das placas	Inox 304
Nº de furos das placas (por placa)	322
Diâmetro dos furos das placas (mm)	3,1
Área perfurada das placas (%)	23,0
Espaçamento entre placas (face a face)(mm)	46

* | Dados passíveis de modificação de acordo com a programação.

II.3. Lavagem da FO carregada com nitrato de urânio

II.3.1. Operação de lavagem da FO de saída da coluna de extração

A FO carregada de urânio, proveniente da coluna de extração CE-111, embora com elevado grau de pureza, conforme vimos na Tabela XII, ainda não atinge o chamado grau de pureza nuclear, para alguns elementos.

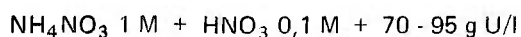
Sobre este aspecto, aliás, convém fazer algumas considerações a título de esclarecimento.

O assunto foi muito discutido em Paris, em março de 1963 em uma reunião de especialistas⁽³⁸⁾. No início da era atômica, as exigências relativas à pureza dos sais de urânio eram de ordem essencialmente neutrônicas, porque todos os programas nucleares estavam sob controle dos físicos e a pureza do material físsil era exigida, unicamente sob o ponto de vista da absorção de nêutrons para todas as impurezas. Depois, a situação evoluiu, incluindo a parte econômica dos processos de purificação, nos quais os custos procuravam envolver graus de pureza para determinados elementos. Finalmente, com o enriquecimento do urânio decorrente da separação isotópica do ^{235}U , o conceito de pureza nuclear sob o aspecto neutrônico modificou o quadro, tendo em vista que a absorção de nêutrons pelas impurezas diminuiu sensivelmente com a proporção em que o ^{235}U entra no urânio natural. Disto resultou um afrouxamento da excessiva exigência do grau de pureza do urânio. Desta forma, o Congresso de Paris⁽³⁸⁾ considerando os fatos, sugeriu que o conceito de pureza, que antes era o de "pureza mais alta possível para com todos os elementos", evoluísse para o de "exigências específicas para elementos específicos", devendo ser usado o termo "qualidade nuclear" que parece mais apropriado^(3, 38).

Como dissemos no início deste item, o urânio quando se transfere à FO passa por um processo de purificação na etapa de extração, a qual está relacionada diretamente com o material de origem. Pode-se ver nas Tabelas I e II, que as especificações do concentrado elaborado pela APM (Administração da Produção da Monazita - São Paulo), é bem melhor quanto ao que se refere à percentagem de impurezas, às do concentrado da USAEC, com exceção do tório e terras raras. Essa é uma das razões pela qual a FO de saída da coluna de extração apresenta bons índices, mas que, ainda assim, não dispensa uma purificação adicional proporcionada pela etapa de lavagem, para colocar o material, definitivamente, na categoria de pureza nuclear (ou qualidade nuclear).

II.3.2. Solução de Lavagem

Estudos e experiências foram feitos por pesquisadores do DEQ⁽³⁾ no sentido de se determinar a solução de lavagem mais adequada a ser utilizada, concluindo-se por uma solução de



Considerando-se, porém, que a preparação de uma tal solução, num processo industrial, elevaria consideravelmente o custo do produto, porque tanto o nitrato de amônio como o ácido nítrico usados naquela solução deveriam ser do tipo "PA" (puro, para análise), além do custo em equipamentos e mão-de-obra, e, considerando, ainda, que refinarias como as de Port Hope

(Canadá)⁽⁸⁾ e outras utilizam água desionizada, simplesmente, para lavagem, pareceu-nos mais prático e econômico, não, talvez, sob o ponto de vista químico, optar por este reagente, desde que os resultados correspondessem aos objetivos em vista.

Outras refinarias, como Malvesi (França) e Weldon Spring (USA)⁽³⁾ usam, como solução de lavagem, recircular uma fração de nitrato de urânio purificado, que saindo da coluna de reextração é encaminhada a um tanque que alimenta a coluna de lavagem (FA). Este é um artifício, evidentemente, aplicado no sentido de "facilitar" e substituir a preparação de qualquer solução de lavagem, porém, sob o ponto de vista econômico não nos parece uma boa solução. O nitrato de urânio recirculado é um nitrato já purificado que já absorveu um custo para chegar a esse ponto, desviando, além disso, uma quantidade de urânio puro que é subtraído do produto final acabado, e que contribui para abaixar o rendimento do processo.

Por tudo isto, pareceu-nos mais acertado o uso de água desionizada para a lavagem da FO na respectiva coluna sob alimentação controlada da bomba dosadora B-107, porque o seu uso tem, ainda, a vantagem de não introduzir contaminação através de algum reagente e nem na preparação pela absorção de impurezas do meio ambiente, principalmente o boro.

II.3.3. Descontaminação de impurezas pela etapa de lavagem

Como já foi dito (IV-8) a etapa de extração é a responsável pela quase totalidade da descontaminação de impurezas que acompanham o urânio, graças ao grau de seletividade que o n-tributílfosfato tem por este elemento dentro do processo de purificação considerado. Entretanto, de acordo com o tipo de material de partida (diuranato de sódio: DUS - também chamado "yellow cake"), certas impurezas estão presentes em maior quantidade que outras e uma pequena parte delas permanece com o urânio na FO de saída na operação de extração. Apesar da percentagem retida ser pequena, ela precisa ser eliminada tanto quanto possível, para dar ao urânio a característica de pureza que ele necessita para cumprir suas finalidades como combustível nuclear.

No caso presente, em que o DUS provém da industrialização da monazita, as impurezas que mais se acentuam no concentrado são, pela ordem de % (ver Tab. II):

$$\text{Na}_2\text{O} = 9,2\%; \text{SiO}_2 = 1,4\%; \text{ThO}_2 = 0,3-8\%; \text{PO}_4 = 0,3\%; \text{Fe} = 0,1\%$$

Dentre estas, deve-se distinguir as que possam afetar o rendimento do combustível, pela alta absorção de nêutrons, e as que, pela baixa secção de choque não se constituem em impurezas "perigosas".

Das 5 impurezas acima citadas como as de maior percentagem presentes no concentrado, o Si é quase totalmente eliminado na digestão do concentrado, pela floculação ácida durante a dissolução (II.1.4) com posterior filtração, sendo o remanescente do Si e as demais impurezas consideravelmente eliminadas na operação de extração. O tório, cujo coeficiente de distribuição é mais alto, é por isso, mais difícil de ser eliminado.

Há, entretanto, certos elementos que, por possuírem elevada secção de choque, sua presença deve ser restringida a um mínimo possível. Estão neste caso o B, Cd e algumas terras raras (Gd, Sm, Eu e Dy, tendo o $\sigma_{\text{Gd}} = 46000$ barns).

O boro presente no concentrado oscila em torno de $2.10^{-4}\%$ (2 ppm) e também tem elevada secção de choque $\sigma_B = 755$. Estas 2 ppm, na extração, são reduzidas de 0,4 a 0,2 ppm, que, na lavagem, se reduz ao redor de 0,1 ppm.

O Cd, outro elemento capaz de absorver nêutrons ($\sigma_{Cd} = 2550$) está presente no concentrado em torno de 70 ppm e é reduzido, na extração, a 0,1 ppm sendo seu coeficiente de descontaminação "D", nessa etapa, $\frac{70}{0,1} > 700$. Na etapa de lavagem sofre nova redução, chegando a 0,05 ppm com um fator $|\frac{D_{Cd}}{0,05}| > 2$.

Finalmente, resta o tório. Este elemento, como já dissemos (II.1.7.2.) não é uma substância "perigosa" ao urânio como impureza ($\sigma_{Th} = 7$), mas por indicar que junto a ele acompanham algumas terras raras (TR) de maior secção de choque, já citadas acima. Tendo o Th o coeficiente de distribuição elevado, logo abaixo do urânio ($m^U = 17,5$ e $m^{Th} = 1,4$)⁽⁴⁾ ele é particularmente difícil de ser eliminado, quase totalmente, na extração, se não forem observadas certas condições, descritas em II.1.7.2.

Sendo o Th acompanhado pelas 4 (TR) de maior secção de choque dentre os lantanídeos, numa proporção máxima de 0,02%⁽³⁾ (Tab. II), é evidente que a presença do Th significa sempre a presença daquelas TR perigosas (sob o ponto de vista neutrônico). Portanto, no processo de purificação descrito aqui, a perseguição ao Th deve ser uma constante, em face de sua alta concentração no material de partida.

Apresentamos abaixo dois exemplos típicos de descontaminação (um correto, o outro incorreto) ocorridos durante o funcionamento da usina piloto:

DADOS DAS OPERAÇÕES DE LAVAGEM CL-114

ETAPA DE LAVAGEM - reagente de lavagem: água desionizada

Especificações das fases na entrada da coluna

Nº da Op.	FO - ENTRADA			FO DE SAÍDA		FA DE SAÍDA		Rel. Volum. $\frac{V_{org}}{V_{aq}}$
	Conc.U (g/l)	Vazão l/h	Acidez HNO ₃ (N)	Conc.U (g/l)	Acidez HNO ₃ (N)	Conc.U (g/l)	Acidez HNO ₃ (N)	
6	138	52,5	0,06	114,2	0,02	154,6	0,48	10
17	121	62,5	0,08	106,0	0,002	189	0,65	8

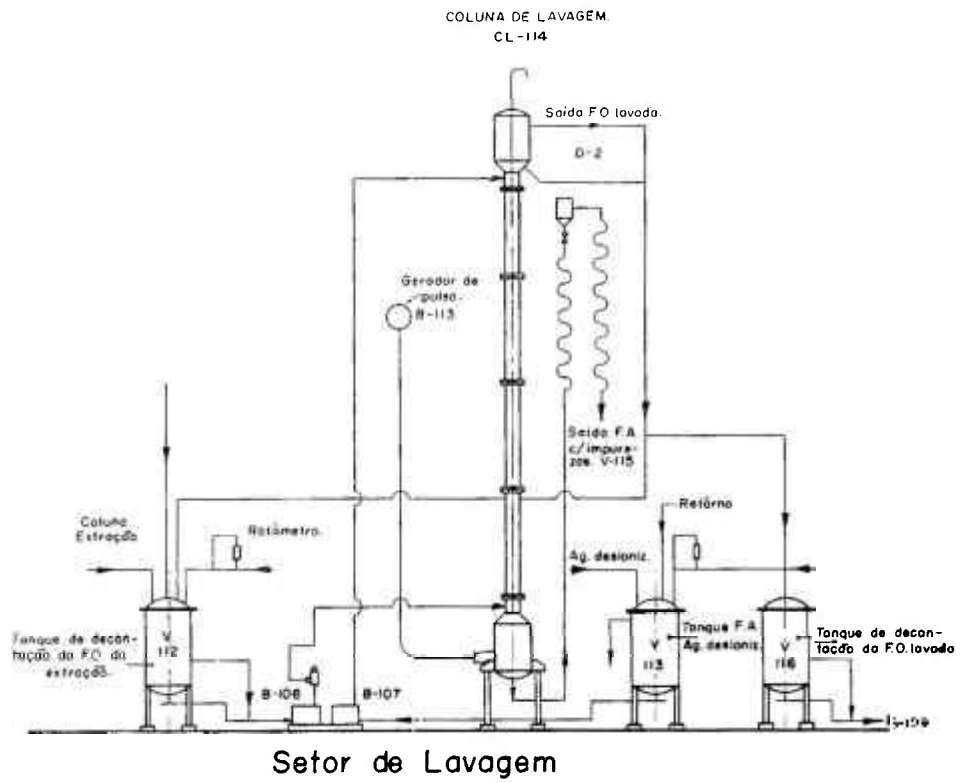


Fig. 21

DESCONTAMINAÇÃO "D"

Nº da Op.	Conc. de (Th + TR)/U na solução original (ppm)	Conc. de (Th + TR)/U na FO de saída da coluna Extração (ppm)	$D_{extr.}$	$D_{lav.}$	$D_{total} = D_{extr.} \cdot D_{lav.}$	Conc. de (Th + TR)/U na FO saída da coluna Lavagem (ppm)
6	$6 \cdot 10^3$	76	79	17,2	1358	4,4
17	$6 \cdot 10^3$	2640	2,27	31,4	71,3	84,0

Na operação 6, os parâmetros foram mantidos em todas as operações; a descontaminação do Th + TR do urânio alcançou 99,97%, restando, apenas, 4,4 ppm (micrograma de Th + TR/g U).

Na operação 17, na etapa de extração houve um pequeno incidente provocado pelo semi-entupimento do recalque da bomba alimentadora da FA(B-104) cuja vazão, prevista para 26,5 litros/hora, só alcançou 25 litros/hora. Isto fez variar a relação de volumes V^{org}/V^{aq} de 2,23 calculada, para 2,5, afastando a operação das condições ideais para uma descontaminação quase total do tório no Urânio como na operação 6. A concentração de U na saída da FO caiu para 121 g U/l, distanciando-se da referência de 135 g U/l, em torno da qual a descontaminação das impurezas é máxima (II.2.12.).

Na etapa de lavagem foi conseguida uma descontaminação adicional de 31,4, chegando-se ao final da operação com um índice de (Th + TR) = 84 ppm, um tanto alto. Não obstante, a literatura admite como normal um teor de 50 ppm⁽⁶⁾. Isto significa que as terras raras "perigosas" estão presentes em 0,0186 ppm no combustível ($84 \times 0,02\% = 0,0168$).

Em um reator nuclear que utilize urânio enriquecido a 90% por exemplo, essa 0,0168 ppm não significará absolutamente nada, porque ela estará presente no material físsil em apenas 10% do combustível. O caso, entretanto, poderá mudar de aspecto se o reator utiliza somente urânio natural ou com baixo teor de enriquecimento, por exemplo, 3%.

II.3.4. Número de estágios teóricos na operação de lavagem

Na operação da coluna de lavagem, como já dissemos anteriormente (II.3.1.), usa-se apenas água desionizada como reagente de lavagem.

Não obstante, a lavagem da FO oriunda da coluna de extração, para se conseguir a pureza desejada, é acompanhada de reextração de urânio, o qual se transfere da FO para a solução de lavagem quando em contato com ela sob a ação dos pulsos.

Experiências de laboratório indicaram que um alto grau de pureza era alcançado em relação a quase todos os elementos, quando a solução orgânica contendo urânio era contactada com a FA de lavagem em relações variáveis (V^{org}/V^{aq}) de 10 a 15. Adotando o valor 10 como base, e tomando-se a FO com concentrações em torno de 135 g U/l (pelas razões já expostas), observou-se que a FA de saída continha concentrações de U ao redor de 200 g U/l ficando a FO com \pm 115 g U/l.

Para se determinar o número de estágios ideais (ou teóricos) necessários a uma operação de tal tipo, pelo método gráfico de McCabe-Thiele⁽³⁰⁾, precisamos de uma linha de equilíbrio e de uma linha de operação. A linha de equilíbrio pode ser levantada com valores de equilíbrio entre as fases, obtidos em laboratório utilizando as mesmas soluções e parâmetros como sugere Hanson⁽¹⁹⁾ em recente artigo sobre o assunto, enquanto a linha de operação é traçada com valores fixados pelo programador da operação.

Feito o contacto entre as fases, em 4 estágios, descontínuos, pseudo contra-corrente, com relação de volumes $V^{org}/V^{aq} = 10$, tomou-se uma solução orgânica com as seguintes características:

Operação de Laboratório para levantamento das curvas de equilíbrio

Fase Contínua: Orgânica

FO-Conc. 138,22 g U/l-Acidez 0,06 N (em HNO_3)

FO-Mistura de TBP-Varsol a 35% V.

Reagente de lavagem: água desionizada

Valores de equilíbrio estão no quadro abaixo:

Tabela - XIII

Estágio	1		2		3		4	
	FA	FO	FA	FO	FA	FO	FA	FO
Conc. U g/l	88,38	95,11	154,45	123,20	206,82	134,15	243,12	130,05
Acidez (N)	0,01	0	0,05	0,02	0,17	0,35	0,47	0,01

A linha de equilíbrio foi elaborada como descrito em II.2.13.3. usando-se as equações 7 e 8, fig. 24 para coordenadas em mol/mol, e em g U/l na fig. 25.

A linha de operação foi traçada observando-se os valores reais em que a coluna opera (II.2.13.2.): Concentração de U na entrada e saída da FA e FO. Valores fixados pelo processo.

A fase aquosa de lavagem (água desionizada, U = zero) entra na coluna pela parte superior no 1º estágio, no exato momento em que a FO passa ao decantador superior, com uma concentração em torno de 115 g U/l; e sai pelo decantador inferior com a concentração de aproximadamente 200 g U/l.

Estes valores são transformados em frações molares e levados a um sistema de coordenadas retangulares, onde o eixo das ordenadas representa a FO e as abscissas a FA, ambos em mol/mol de acordo com as equações 7 e 8 (fig. 24). Por esta figura, pode-se observar que, na linha de operação, $x_a = 0$ (zero) porque indica a entrada da FA sem urânio (água de lavagem) e x_b representa a saída dessa mesma FA da coluna, porém, em concentração de 200 g U/l (em fração molar), com as impurezas.

Ligando x_{e_1} ($= x_a = 0$) início da linha de operação, ao ponto $x_{e_1}^*$ sobre a linha de equilíbrio e elevando uma perpendicular até encontrar o ponto x_{e_2} na linha de operação, teremos o 1º estágio. Seguindo da mesma maneira, acharemos que, para a operação de lavagem, 3 estágios são suficientes, como mostra o diagrama da fig. 24.

A fig. 25 mostra o diagrama traçado com valores em gramas por litro. Como nesta operação intervém também o HNO_3 acentuadamente na FA, cujo volume é 10 vezes menor do que a FO, ele se concentra nesta fase interferindo no aspecto da curva de equilíbrio traçada em unidades de g U/l. A curva mais representativa da operação, portanto, é aquela em mol/mol, cujos pontos são obtidos conforme as equações (7 e 8).

II.3.5. Número de estágios reais na Coluna de Lavagem

Aceitando, ainda, a percentagem de 75% como rendimento de um estágio teórico (II.2.13.7.) poderemos determinar com quantos estágios reais está operando a coluna de lavagem, sabendo-se que sua altura útil H (fig. 9) = 4,50 metros.

$$75\% \text{ de eficiência} = 3,37 \text{ metros}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de estágios teóricos necessários} = 3 \text{ (gráfico, figs. 24, 25)}$$

$$\text{Altura de 1 estágio real} = \frac{3,37}{3} = 1,12 \text{ metros}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de estágios reais em operação na coluna de lavagem} = \frac{4,50}{1,12} = 4 \text{ estágios reais}$$

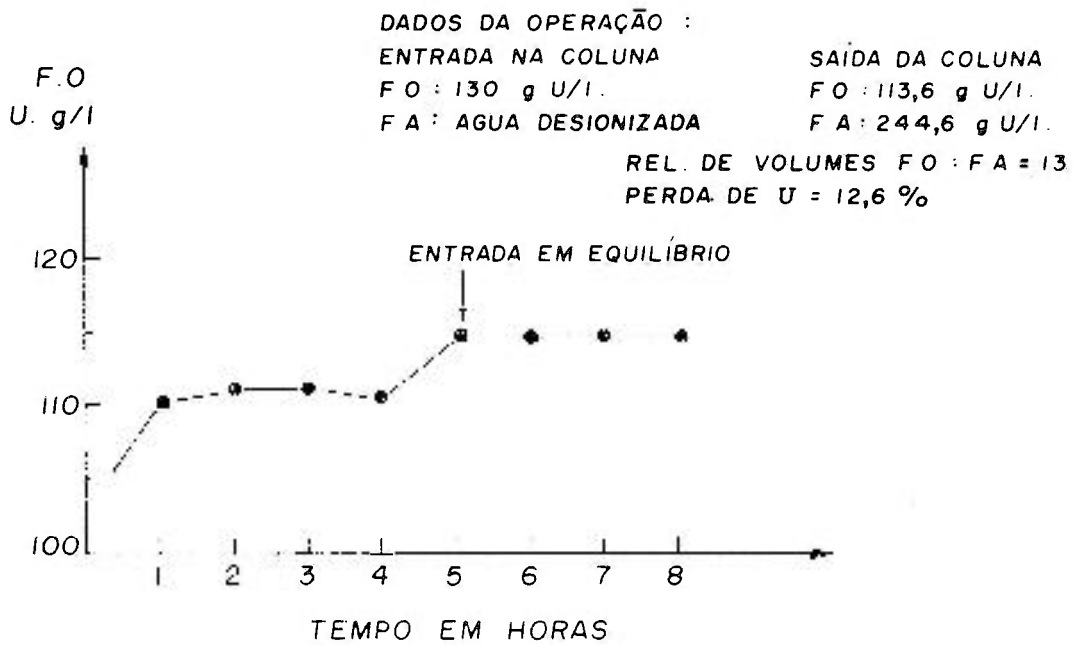
Aplicando a equação (9) para cálculo da eficiência dos estágios, temos que

$$e = \frac{3}{4} \times 100 = 75 \text{ (75\%)}$$

II.3.6. Equilíbrio na Coluna de Lavagem

Os conceitos emitidos no item (II.2.14.3.), referentes ao equilíbrio da coluna de extração são também válidos aqui.

COLUNA DE LAVAGEM — CL-114
 CURVA DE EQUILIBRIO - OPERAÇÃO Nº 27
 FASE CONTÍNUA : ORGÂNICA.



af = 1,95 Cm. Seg.
 ampl. = 1.35 Cms
 Freq. = 1.44 C/Seg

FIG. 22

COLUNA DE LAVAGEM — CL-114
 CURVA DE EQUILÍBRIO — OPERAÇÃO Nº 8
 FASE CONTÍNUA : ORGÂNICA.

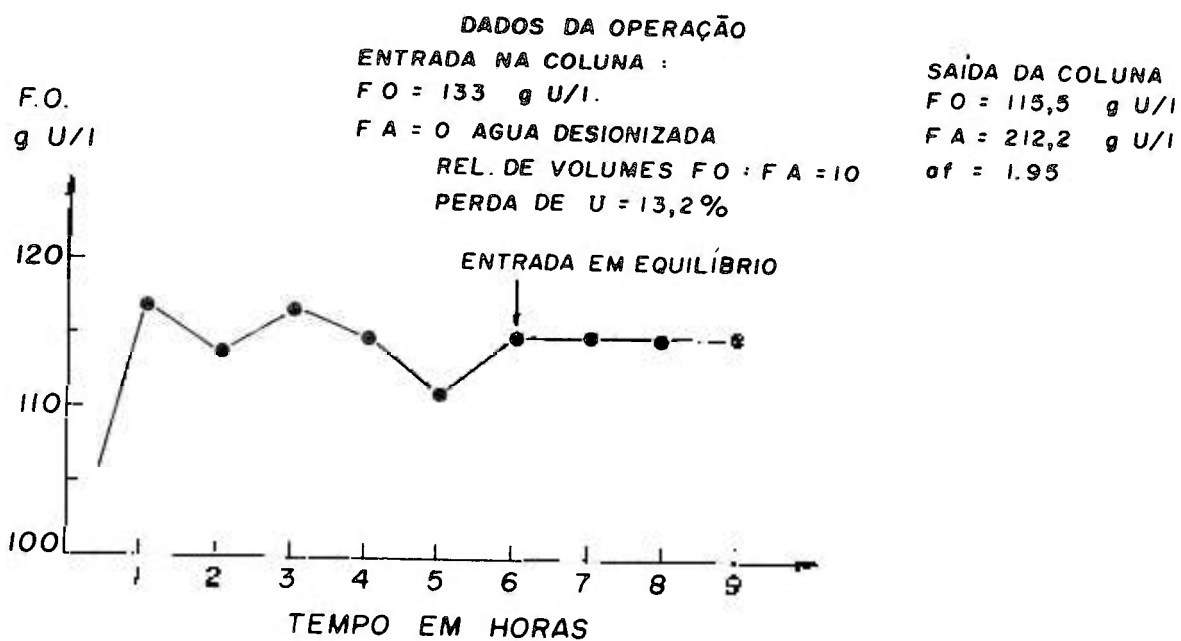
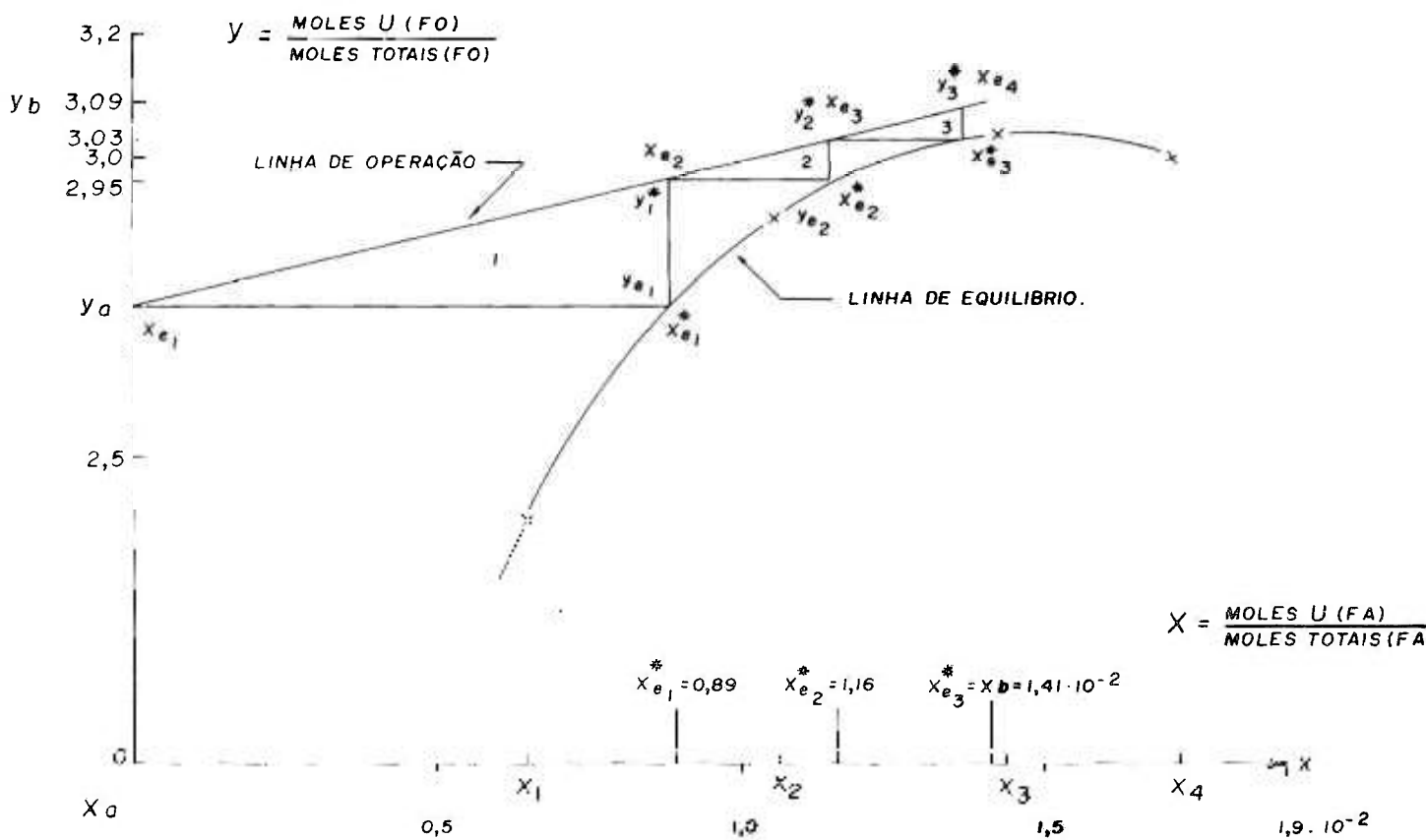
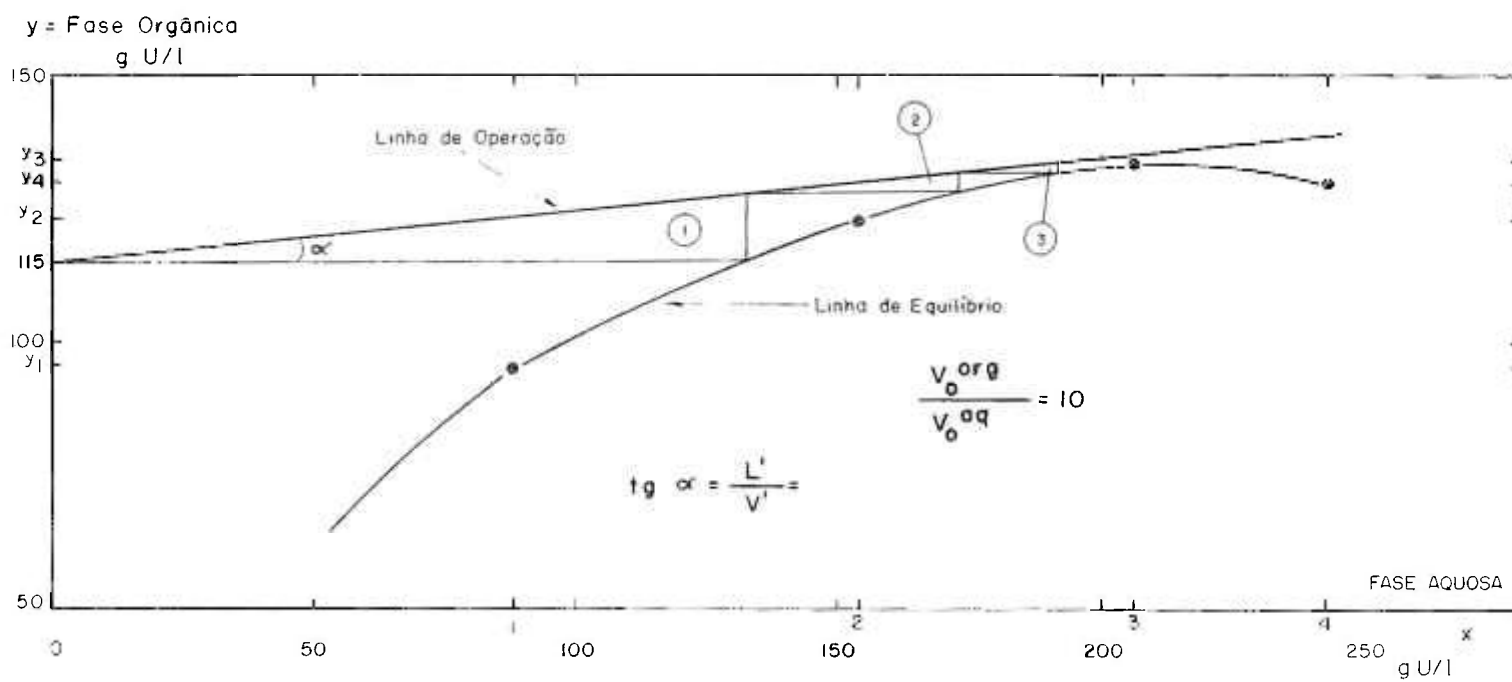


FIG. 23



Nº DE ESTAGIOS PELO PROCESSO GRÁFICO DE McCabe-Thiele NA ETAPA DE LAVAGEM.

FIG. 24



FASE AQUOSA DE SAÍDA - g U/l.
 OPERAÇÃO DE LAVAGEM.
 DETERMINAÇÃO DO Nº DE ESTÁGIOS.
 (MÉTODOS DE McCABE - THIELE)

Fig. 25

Um método que o operador da Usina pode utilizar para controlar o funcionamento da coluna, bastante simples, é a verificação das densidades das soluções que deixam a coluna. As amostras são retiradas a cada hora (ou a cada meia hora) e, por meio de densímetros, são verificadas as respectivas densidades, à temperatura de 30°C.

Como exemplo apresentamos as operações 8 e 27. Primeiramente, teremos a relação das densidades nas duas fases, que, só por si, poderiam indicar a inflexão de uma curva hipotética mostrando que a coluna está em equilíbrio. Mais adiante, apresentamos as curvas dessas mesmas operações, porém, levantadas tomando-se por base os resultados analíticos das concentrações de U da FO (mas que poderia ser também da FA) (fig. 22 e 23).

Os dados das operações constam nos gráficos, convindo esclarecer que em ambos os casos as colunas operam com fase orgânica contínua.

Relação de Densidades e Concentrações em U das FA e FO

Coluna de Lavagem - CL - 114

Operação nº 8

Tempo (horas)	Densidades a 30°C		Conc. U na
	FA	FO	FO - (g/l)
1	1,2675	0,9758	117,54
2	1,2097	0,9085	114,53
3	1,2013	0,9082	117,10
4	1,2123	0,9139	115,28
5	1,1371	0,9001	111,52
6	1,2373	0,9750	115,69
7	1,2373	0,9750	115,28
8	1,2372	0,9751	115,54
9	1,2373	0,9750	115,28

Operação n.º 27

Operação n.º 27

1	1,353	0,990	110,91
2	1,355	0,989	111,91
3	1,353	0,988	111,91
4	1,351	0,983	111,52
5	1,359	0,986	114,53
6	1,358	0,985	114,53
7	1,359	0,987	114,51
8	1,359	0,986	114,53

Pelas tabelas observa-se que a coluna entrou em equilíbrio na 6a. hora e 5a. hora, para as operações n.º 8 e 27, respectivamente.

Para efeito de equilíbrio da coluna de lavagem a contagem de tempo só deve ser iniciada após a entrada em equilíbrio da coluna anterior, isto é, a de extração. Isto porque, só depois que a coluna de extração entrar em equilíbrio é que começa a enviar a solução orgânica de saída com concentrações uniformes para a coluna de lavagem. Portanto, a coluna de lavagem da unidade piloto aqui descrita precisa, pelo menos, 16 horas para chegar ao equilíbrio (8 horas para a extração e mais 8 horas para a lavagem).

Uma vez atingido o equilíbrio, as concentrações em urânio se estabilizam, de particular interesse para a FO lavada, a qual é encaminhada, através o tanque de decantação V-116, à bomba dosadora B-109 e à coluna seguinte para a operação de reextração.

II.3.7. A etapa de lavagem como fator de perda de urânio

O simples fato de haver contacto entre a FO com urânio e FA (água pura) como solução de lavagem sob a ação dos pulsos, faz com que sejam reduzidos os índices de impurezas ainda existentes na FO da coluna de lavagem.

Esta descontaminação, se, por um lado indispensável ao grau de pureza desejado do urânio que permanece na FO, por outro, é causa de um arraste de U pela FA e que vai empobrecer a FO, diminuindo-lhe a concentração. Embora o urânio arrastado não seja perdido, porque ele é reaproveitado para uma posterior recirculação no processo (II.1.7.4.), provoca uma diminuição na concentração do U no fluxo orgânico que se dirige à etapa final de reextração⁽⁴⁵⁾.

Nas condições normais, em que a relação de volumes FO/FA = 10, o urânio retirado pela

lavagem é da ordem de 16%, em massa.

Desta forma, convém que os programadores fiquem atentos a esse detalhe quando tiverem de fazer suas previsões sobre uma determinada produção. Do total do U existente no tanque V-109 (alimentação da coluna de extração) devem ser abatidos 16% que retornam ao tanque V-115 para posterior aproveitamento, conforme descrito em II.1.7.4., demonstrado pelo autor⁽⁴⁵⁾.

II.3.8. Detalhes operacionais da etapa de lavagem na Usina Piloto

(fig. 21) - Setor II - Lavagem

Fase Orgânica

- 1 - A FO a ser lavada se encontra no tanque V-112
- 2 - A bomba dosadora B-106 é calibrada de acordo com a programação e recalca a FO para o interior da coluna CL-114 com vazão prefixada (em torno de 52,5 litros/hora).
- 3 - A FO lavada deixa a coluna pela parte superior, indo cair no tanque V-116 onde sofre uma decantação, antes de alimentar a coluna de reextração.

Fase Aquosa

- 1 - A FA, composta unicamente por água desionizada, enche automaticamente o tanque V-113, onde se deposita, e alimenta a bomba dosadora B-107.
- 2 - A relação de volumes V^{org}/V^{aq} sendo = 10, a vazão da B-107 é em torno dos 5,2 litros/hora, que recalca a solução de lavagem ao topo (entrada) da coluna.
- 3 - A saída da FA é pela parte inferior da coluna e ela contém urânio (~ 200 g/l) e impurezas. Esta solução flui continuamente para o tanque V-115 onde coalesce, sendo daí, lançada ao tanque V-108 para acerto da FA de alimentação da coluna de extração (ver II.1.7.4.).

As bombas dosadoras de alimentação da coluna CL-114 são acopladas a um único motor, para garantir a simultaneidade da alimentação da coluna.

Regime de trabalho: contínuo ou intermitente

A fase contínua é a orgânica. A temperatura de operação é a "ambiente", variando de 10 a 30°C.

II.3.9. Dados numéricos da Operação de Lavagem (*)

Conc. da FO de alimentação - g U/l	~ 135
Solução de lavagem (FA): água desionizada	
Diminuição de volume da FO lavada (%)	0,5
Capacidade máxima das bombas dosadoras:	
B-106 (FO) litros/hora.....	70,5

B-107 (FA) litros/hora.....	10,85
Relação de fluxos V^{org}/V^{aq} (*)	10
Conc. de U na FO de saída (g/l).....	110-115
Conc. de U na FA de saída (g/l).....	~ 200
Nº de estágios teóricos necessários	3
Nº de estágios reais.....	4

(*) - Varia em função dos volumes programados

Características das Colunas CL-114

As mesmas que a coluna CE-111 (Extração)

II.4. REEXTRAÇÃO

II.4.1. Reextração do urânio com água

Prosseguindo no ciclo de purificação do urânio, viu-se que, na etapa de lavagem, o urânio que permanece na FO já foi lavado e, ao sair da respectiva coluna se encontra em elevado grau de pureza, geralmente dentro das especificações de pureza nuclear exigidas. Entretanto, nas condições em que o urânio sai da coluna, não pode ser utilizado para transformar-se em um composto como, por exemplo, o diuranato de amônio (DUA), adequado à preparação de combustíveis nucleares, porque ele coexiste em mistura com a fase orgânica de n-tributilfosfato-varsol sob a forma do complexo $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 TBP$.

Portanto, impõe-se uma operação adicional no sentido de transferir o nitrato de urânio da FO para uma solução aquosa, da qual possa ser transformado em um composto adequado para posteriores usos em combustíveis nucleares. Esta etapa é conhecida como "Reextração" (Stripping) e é feita, também, em uma coluna pulsada de placas perfuradas operando em contra-corrente (Col.CR-118 na fig. 26).

Os problemas da reextração, com respeito a cálculo, se apresentam da mesma forma que os da extração. Os fenômenos que se desenvolvem na área interfacial de troca com as contínuas transferências de massa entre as fases em contacto, regulados por coeficientes de transferência de massa individuais ou mesmo globais, são muito difíceis de avaliar.

Autores como Treybal⁽²⁹⁾ e Mc Cabe⁽³⁰⁾ são de parecer de que só métodos gráficos poderão ser utilizados como base de cálculo, principalmente naqueles casos onde não se cumpre a lei ideal de distribuição, isto é, onde as concentrações do soluto sendo altas (soluções não diluídas) a linha de equilíbrio deixa de ser uma reta.

Hanson⁽¹⁹⁾, mais recentemente, sugere que qualquer avaliação matemática no setor da extração líquido-líquido, especialmente em se tratando de extração de urânio, deveria ser primeiramente experimentada em laboratório, reproduzindo, o melhor possível, as condições da extração (ou reextração) diferencial em contra-corrente, retirando-se, daí, os dados para uma

avaliação, como o nº de estágios teóricos e as condições de equilíbrio que regem a operação.

Seguindo o exemplo das operações de extração e lavagem, foi realizada uma reextração em 6 estágios utilizando pequenos misturadores-decantadores de laboratório operando em pseudo contra-corrente, com as mesmas soluções em operação na coluna de reextração da unidade piloto.

Os resultados são mostrados na Tabela XIV

Dados da Experiência de reextração

Fase Orgânica de entrada = U = 118,42 g U/1

Acidez (HNO_3) = 0,04

Fase Aquosa = água desionizada

Relação de Volumes $V_o^{aq} / V_o^{org} = 1,57$

Tabela - XIV

ESTÁGIOS :	1		2		3		4		5		6	
SOLUÇÕES :	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A
	ENT	SAÍDA	ENT.	SAÍDA	ENT.	SAÍDA	ENT.	SAÍDA	ENT.	SAÍDA	ENT.	SAÍDA
Conc. de Urânio g/l	0,5	4,65	7,26	16,08	27,26	31,23	48,32	43,92	68,56	60,23	89,76	80,94
Acid. (N em HNO_3)	0,02	-0-	0,06	-0-	0,03	0,03	0,04	0,03	-0-	0,03	0,02	0,05

Na reextração, temos uma operação inversa da extração como já foi descrito no início deste ítem. Portanto, podemos avaliar o fator de reextração R_n^U pela relação

$$R_n^U = \frac{1}{m_n^U} \cdot \frac{V^{aq}}{V^{org}} \geq 1 \quad (10)$$

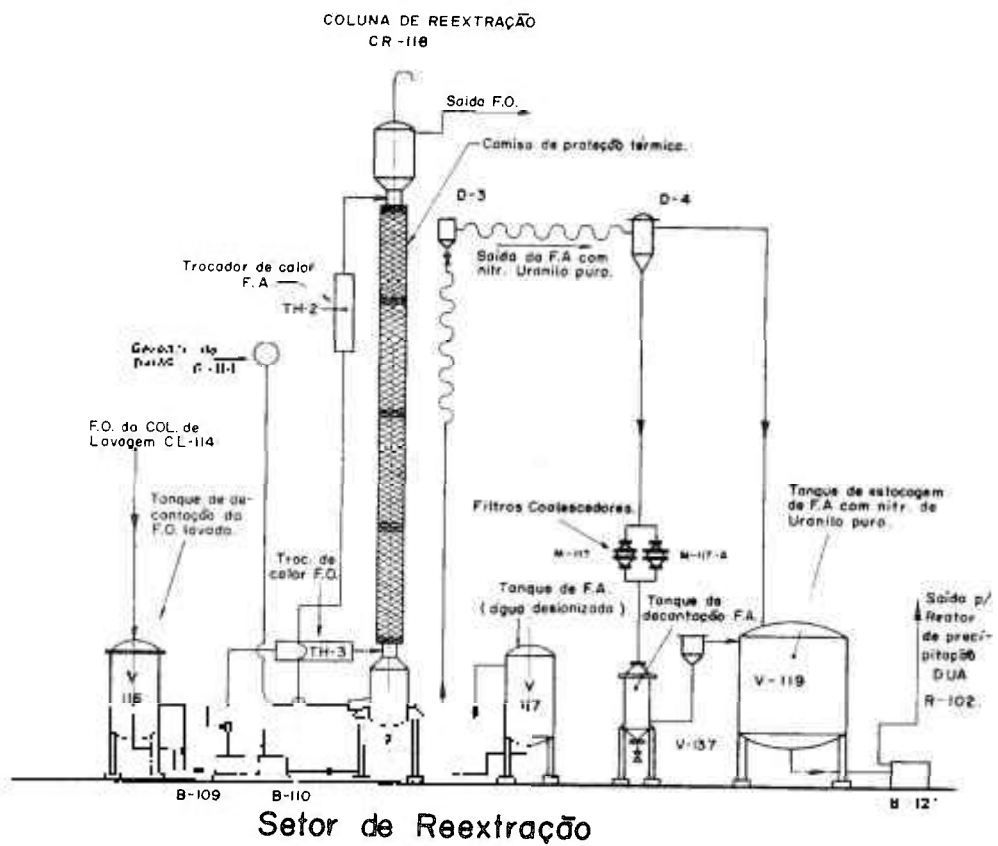


Fig. 26

mas (II 2 13.1)

$$R_n^U = \frac{U^{o'g}}{U^{aq}}$$

$$\frac{1}{m_n^U} = \frac{1}{\frac{U^{o'g}}{U^{aq}}} = \frac{U^{aq}}{U^{o'g}} \quad (11)$$

$$e \quad R_n^U = \frac{U^{aq}}{U^{o'g}} \cdot \frac{V_j^{aq}}{V_o^{o'g}} \geq 1$$

II.4.2 Determinação do volume de FA (temperatura ambiente)

Sabe-se que, na equação (10), o símbolo da igualdade só é válido quando n (nº de estágios) = ∞ . Nestas condições a reextração seria total, o que não ocorre na prática. Uma reextração acima de 99,9% é conseguida com 6 estágios (conforme gráfico, mais adiante). Daí para a frente, o fator R_n^U avança tão pouco, de estágio para estágio, que se torna anti-econômico o uso de maior número de estágios na coluna contactadora. Portanto, na prática R_n^U é sempre maior do que 1. Naturalmente, quanto mais R_n^U se aproximar da unidade mais eficiente será a reextração. E isto depende, principalmente da relação de volumes permitida pela equação (10).

Tomando-se os valores da experiência de laboratório, teremos:

para a FO de entrada ($U^{o'g} = 118,42 \text{ g/l}$)

para a FA de saída ($U^{aq} = 80,94 \text{ g/l}$)

Volume da FO na coluna de reextração = Volume da FO de saída da coluna de lavagem ($V_o^{o'g} = 52,5 \text{ litros/hora}$)

Fazendo-se $R_n^U = 1,002 (> 1)$, teremos, para volume da FA na entrada da coluna de reextração (equação 10)

$$R_n^U = \frac{U^{aq}}{U^{o'g}} \cdot \frac{V_j^{aq}}{V_o^{o'g}} = 1,002$$

$$V_j^{aq} = \frac{1,002 \times U^{o'g} \times V_o^{o'g}}{U^{aq}} = \frac{1,002 \times 118,42 \times 52,5}{80,94} = 77 \text{ litros/hora} \quad (15)$$

Na prática, também podemos chegar rapidamente ao mesmo resultado calculando m_n^U e multiplicando-o pela vazão da FO na entrada da coluna de reextração. Assim:

$$m_n^U = \frac{118}{80,94} = 1,46 \quad V_j^{aq} = 1,46 \times 52,5 = 77 \text{ litros/hora}$$

Convém esclarecer que os dados tomados da experiência de laboratório com uma pequena bateria de misturadores-decantadores, para demonstração dos cálculos acima, não são exatamente como ocorre na prática, na operação da coluna. Como já tivemos ocasião de mencionar (II.2.13.7.) o rendimento de uma operação de extração ou reextração em misturadores-decantadores é maior do que em contatadores diferenciais, em cuja categoria se inclui a coluna pulsada. Portanto, os valores típicos a serem tomados para o cálculo serão:

$$\text{Para } U_0^{\text{org}} \cong 115 \text{ g U/l. (Concentração de entrada da FO)}$$

$$U_1^{\text{aq}} \cong 75 \text{ g U/l. (Concentração de saída na FA)}$$

$$\therefore m_n^U = \frac{115}{75} = 1,53$$

e o volume real da fase aquosa (V^{aq}) na entrada da coluna seria

$$V^{\text{aq}} = 1,53 \times 52,5 = 80 \text{ litros/hora.}$$

II.4.3. Reextração a Temperaturas Elevadas

Para melhorar o rendimento sob o ponto de vista industrial e reduzir os custos, as refinarias de urânio usam, normalmente, operar a coluna de reextração a quente, aquecendo ambas as fases ou apenas a FA, a temperatura entre 55-65°C⁽⁶⁾. As altas temperaturas favorecendo a transferência do urânio da FO para FA permitem obter concentrações de 100 g U/l ou mais na FA, elevando a porcentagem da reextração em mais 25%. Desta forma a relação de volumes entre as fases será reduzida, por exemplo, a 1,15. De acordo com (9):

$$V_{\text{org}}^{\text{aq}} = \frac{115}{100} = 1,15 \quad (12)$$

Neste caso, o fluxo de FA (água desmineralizada) na entrada da coluna será

$$V^{\text{aq}} = V^{\text{org}} \times 1,15 = 52,5 \times 1,15 = 60,3 \text{ litros/hora}$$

A planta piloto do IEA também adota, normalmente, esta solução. Opera-se a coluna de reextração a quente, fazendo a FA entrar na coluna a 58°C e mantendo a FO aquecida em 30°C através dos trocadores de calor TH-2 e TH-3 (fig. 26). Desta forma a reextração atinge na FA uma concentração em torno de 100 g U/l.

Relação de volumes de $V_{\text{org}}^{\text{aq}} < 1,10$ (op. 39) (ver Tabela XV) não pode ser conseguida nas condições atuais de operação da planta piloto por razões de densidade entre as fases. Mesmo operando a quente, relações menores de volumes, como $V_{\text{org}}^{\text{aq}} = 1$, por exemplo, provocam inversão de fase no interior da coluna. Com a temperatura alta, a tensão de vapor da água se eleva o que faz baixar a gravidade específica da mesma. Os volumes sendo iguais ($V_{\text{org}}^{\text{aq}} = 1$), a FO, que tem movimento ascendente na coluna por efeito de densidade, arrasta consigo a FA levando-a para o decantador superior e expelindo-a juntamente com a FO. Este fato foi verificado experimentalmente na planta piloto do DEQ na tentativa de se reduzir a relação de volumes e, com isso, aumentar o rendimento em U na operação de reextração.

Sendo a vazão de entrada da FA na coluna da ordem de 60,3 litros/hora, e a concentração resultante em torno de 100 g U/l a produção de urânio nuclearmente puro é assegurada em 6 kg/hora.

Se a usina tivesse condições de operação contínua de 24 horas diárias, 5 dias por semana, 4 semana/mês e 12 meses por ano, a produção seria de 144 kg/dia; 720 kg/semana, 2880 kg/mês e 34.560 kg/ano.

Inicialmente as reextrações na Usina Piloto eram feitas à temperatura ambiente mas, depois de alguma experiência passou-se a operar a reextração em temperaturas elevadas (58-60°C).

O urânio residual na FO, nas duas alternativas, manteve-se baixo (em torno de 100 mg/l).

Foram experimentados vários "af", sendo que as amplitudes de pulso interno de melhor eficiência foram $a = 1,74$ cm (af = 2,5) e $a = 2,11$ cm (af = 3). Estes pulsos foram operados à temperatura ambiente e a quente (~ 60°C).

A tabela abaixo mostra algumas operações em que se pode observar a concentração do urânio na FA de saída da coluna de reextração, em função do "af".

Tabela - XV

Reextração de urânio em função dos parâmetros "af" e da Temperatura

Nº da Op.	"af"	Conc. de U na FA de saída (g/l)	U Residual na FO de saída (mg/l)	Relação Fluxos $\frac{V^{aq}}{V^{org}}$	Temp. °C
8	2,5	72,0	132,0	1,6	Amb. (10-30°C)
19	2,5	96,5	105,0	1,15	62
25	2,5	73,7	23,2	1,47	Amb. (10-30°C)
26	2,5	102,0	200,0	1,15	58
27	2,5	100,9	222,0	1,15	58
39	2,5	110,0	150,0	1,10	60
45	3,0	99,5	40,0	1,15	60
46	3,0	101,6	40,0	1,15	60
47	3,0	105,0	100,0	1,15	60

II.4.4. Sufocamento da Coluna

Necessidade da Programação

Experimentalmente verificou-se que, operando a coluna de reextração a frio em regime de FO contínua e, portanto com FA dispersa, o sufocamento (flooding) ocorria ao atingir o volume total das vazões em 138 litros ($FA + FO = 138$ litros/hora).

Ora, vimos no exemplo do item anterior, que a vazão da FO na entrada da coluna era de 52,5 litros/hora numa concentração média de 115 g U/l e que o volume de FA calculado foi de 80 litros/hora.

Portanto, o volume total de líquidos circulantes no interior da coluna é igual a $52,5 + 80 = 132,5$ litros, quase no ponto de sufocamento (138 litros/hora). Desta forma, o programador deve levar em conta este detalhe quando programar as operações na coluna de extração, ou quando tiver que projetar um conjunto de colunas para purificação de urânio.

Como sabemos, o sufocamento da coluna pode ocorrer pela deficiência de pulsos ("af" inadequado) ou excesso de volume líquido.

Em se tratando de operação em FO contínua com "af" correto, o sufocamento ocorrerá por excesso de alimentação das fases ou de uma das fases sobre a outra, muito antes do que se fosse em FA contínua (quase 50% menos). No caso da Piloto do IEA, por exemplo, que por sua própria natureza não opera em regime contínuo de 24 horas/dia (condição para operar em FA contínua), ela é forçada a adotar a FO contínua para evitar a perda de urânio pelos decantadores superiores da coluna com FO, ou por insuficiência de purificação e lavagem provocada pelas paradas intermitentes das colunas, que levam à rápida separação das fases por diferença de densidade.

Assim sendo, é de toda a conveniência evitar operar a coluna até o limite de sufocamento.

Fazendo-se a reextração à temperatura ambiente, a programação deve ser observada a partir da coluna de extração, para que a FO de saída daquela coluna tenha um valor tal que, quando chegar à operação de reextração não se situe no limite das possibilidades desta coluna.

Evidentemente, estes cuidados deverão ser tomados para o caso da coluna de reextração ter o mesmo dimensionamento que o da coluna de extração e a operação ser em FO contínua.

II.4.5. Determinação do nº de estágios

A exemplo das colunas de extração e lavagem, foi necessário determinar com quantos estágios estava operando a coluna de reextração. Em última análise, se ela estava dentro das condições ideais de funcionamento.

O processo é o mesmo usado para as colunas anteriores, isto é, o método gráfico de McCabe - Thiele.

Os valores graficados para determinação das linhas de operação e equilíbrio foram

considerados só em g U/l porque em face da acidez das soluções ser muito baixa (zero em alguns estágios) as curvas em g/l e em frações molares são muito semelhantes sendo suficiente um só tipo de cálculo.

Os valores de Urânio nas condições de equilíbrio, utilizados para o levantamento da curva são os constantes da Tabela XIV.

Os dados da operação, na coluna, são os seguintes:
(Reextração à temperatura ambiente)

Entrada na Coluna:

FA (L_a) = 80 litros/hora - acidez nula (água desionizada)
FO (V_b) = 52,5 litros/hora da Mistura 35% V TBP e 65% V de Varsol, concentração de 118,72 g U/l, acidez = 0,04 N (HNO_3)

Saída da Coluna

FA (L_b) = 80 litros/hora a \sim 75 g U/l, acidez 0,04 N em HNO_3
FO (V_a) = 50 litros/hora a \sim 0,100 g U/l, acidez - 0 -

II.4.5.1. Linha de Operação

Num processo reextrativo de Sistema Ternário, térmico ou não, a FA, que, no caso, é composta exclusivamente de água pura, é posta em contacto, em contra corrente, com uma FO carregada de urânio lavado. No decorrer da operação, a FO vai cedendo seu urânio à FA sofrendo uma redução de volume muito pequena, da ordem de 4% que, nos volumes em jogo pode ser desprezada e considerada constante, visto a variação não ser por miscibilidade entre solvente e FA, mas por transferência de massa.

Se estabelecermos um balanço do Urânio \underline{x} entre o estágio n^o 1, no qual entra a alimentação L' da FA e uma secção compreendida entre o estágio \underline{n} e $n + 1$, na saída, se tem:⁽⁴⁹⁾

$$L' \cdot x_0 + V' \cdot y_{n+1} = L' \cdot x_n + V' \cdot y_1 \quad (13)$$

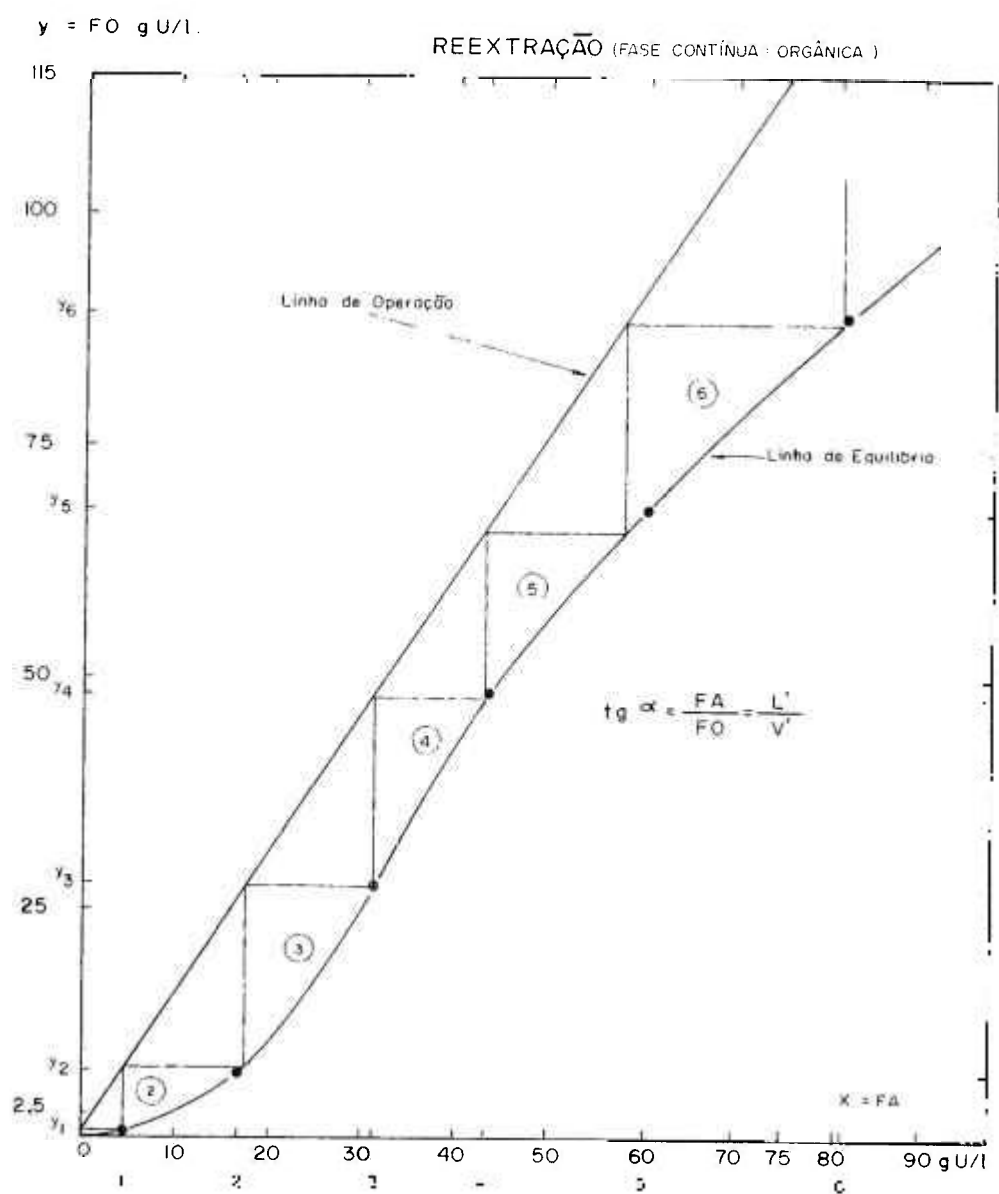
ou

$$y_{n+1} = \frac{L'}{V'} (x_n - x_0) + y_1 \quad (14)$$

onde

V' = FO (sem urânio)
 y = Urânio na FO

Esta equação representa uma reta que compreende todos os pontos correspondentes à composição das duas fases entre todos os estágios e que é conhecido como "linha de operação".



DETERMINAÇÃO GRÁFICA DO N° DE ESTÁGIOS
(MÉTODO DE Mc CABE - THIELE)

Fig 27

As duas extremidades da reta são, então, fixadas pelas condições do processo em g/l e sua inclinação é dada pela relação entre as vazões líquidas, sem urânio, da FA (L') e FO (V') ou

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{L'}{V'} = (\text{Valores molares}) \quad (15)$$

Teremos então na fig. 27 (Condições do processo)

x_c	= 0 (água pura na entrada da coluna)
FA	
x_a	= 75 g U/l (Valor máximo de urânio obtido na FA à temperatura ambiente)
y_d	= 0,100 g U/l (Valor médio do urânio residual permissível na FO depois da reextração)
FO	
y_s	= ~ 115 g U/l (Concentração média de U na FO lavada que entra na coluna de reextração).

II.4.5.2. Linha de Equilíbrio

Os conceitos emitidos no item II.2.13.3. são igualmente válidos na reextração. A linha de equilíbrio nos dá uma visão esquemática de como ocorre a transferência mássica do U ao longo da coluna e no decorrer do processo.

Os valores de \underline{x} e \underline{y} em g U/l na fig. 27 são obtidos partindo-se daqueles tomados da Tabela XIV para a obtenção das concentrações de U nas duas fases.

II.4.5.3. N^o de Estágios teóricos na reextração (fig. 27)

Aplicando-se a mesma técnica descrita em II.2.13.6. para se obter o n^o de estágios teóricos pelo método gráfico de McCabe-Thiele, verificou-se claramente na fig. 27 que 6 estágios ideais são necessários para uma reextração quase completa do U da FO para FA.

II.4.5.4. Estágios Reais

Os conceitos emitidos no item II.2.13.7. também se aplicam à operação de reextração no que se refere ao cálculo de estágios reais com que opera a coluna.

Extrapolando, temos os seguintes valores:

$$\begin{aligned} \text{Altura da coluna (H na fig. 9)} &= 4,50 \text{ metros} \\ 75\% \text{ de eficiência} &= 3,37 \text{ metros} \\ \text{N}^{\circ} \text{ de estágios teóricos (gráfico levantado)} &= 6 \\ \text{Altura do estágio real médio} &= \frac{3,37}{6} = 0,56 \text{ metros} \\ \text{N}^{\circ} \text{ de estágios reais} &= \frac{4,50}{0,56} = 8 \text{ estágios reais} \end{aligned}$$

Calculando a eficiência dos estágios (II.2.13.5.) teremos a eficiência da coluna:

$$e = \frac{6}{8} \times 100 = 75\%$$

II.4.6. Equilíbrio da Coluna de Reextração

A coluna de reextração, como as duas anteriores, para operar corretamente, com o máximo de rendimento, precisa atingir seu ponto de equilíbrio. Entretanto, ela é a última a atingir esse ponto, porque é necessário que as colunas que a precedem atinjam o equilíbrio em primeiro lugar. Isto é óbvio, porque o processo de purificação começa na coluna de extração e termina na reextração. Portanto, só depois que as duas primeiras colunas atingirem o equilíbrio, uma após a outra, (concentrações constantes) é que a coluna de reextração começa a evoluir no sentido de atingir o seu equilíbrio também.

Já vimos (II.2.14.3.) que a coluna de extração entra em equilíbrio entre 8 e 9 horas e a coluna de lavagem entre 5 e 6 horas.

Como sabemos, o equilíbrio acontece quando as concentrações nas duas fases líquidas se estabilizam (II.2.14.3.).

Dados da operação nº 18

FA: FO = 1,15

af = 2,5

Amplitude pulso = 1,74 cm

freqüência = 86 ciclos/minuto

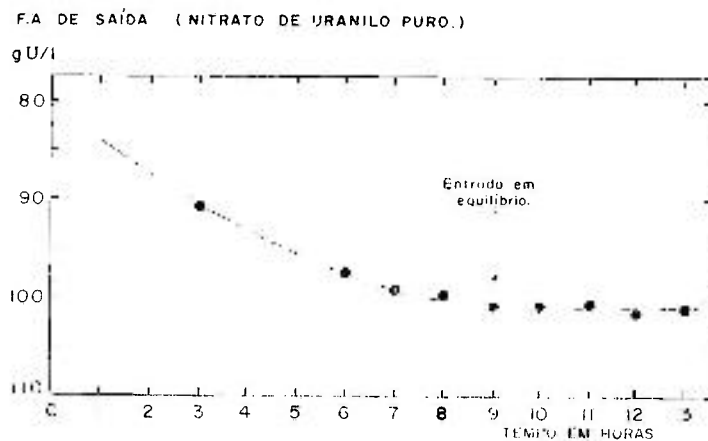
temperatura de reextração (na FA) = 52°C

Concentração FO de entrada = 115 g U/l

FA: Agua desmineralizada

Acidez na FO de entrada = 0,03 M em HNO₃

Fase Contínua: Orgânica



CURVA DA ENTRADA EM EQUILÍBRIO
DA COLUNA DE REEXTRAÇÃO.

Fig. 28

II.4.7. Operação de Reextração

Na fig. 26 temos esquematizado o conjunto de unidades que operam com a coluna de reextração, assegurando-lhe o funcionamento.

No decantador V-116 está a FO lavada proveniente da coluna CL-114, de lavagem, e com concentração média de 115 g U/l. Daí ela é solicitada pela bomba dosadora B-109 que a recalca para a parte inferior da coluna de reextração, através do trocador de calor TH-3 saindo pelo topo da coluna para posterior tratamento.

Simultaneamente, a bomba dosadora B-110 recebe do tanque V-117 água desionizada a qual é enviada à parte superior da coluna através o trocador de calor TH-2. Aqui, a FA passa da temperatura ambiente à 58-60°C. Apenas a FA é aquecida porque trata-se de água pura somente, enquanto que a FO quando aquecida tende a se degradar. A alta temperatura age na FO no sentido de provocar a formação dos compostos monobutil e dibutilfosfato, por decomposição térmica do n-tributilfosfato, indesejável no processo de extração^(3, 6).

A FA sai pelo fundo da coluna, vai ao decantador móvel D-3, que, no caso, atua como regulador da interface. Como a operação de reextração é conduzida em FO contínua, a interface se situa no decantador inferior.

A FA saindo do decantador D-3 e contendo nitrato de urânio de alta pureza, vai ao decantador D-4 de onde se lança, por gravidade e com pressão de 0,4 kg/cm² aos filtros coalescedores. Estes filtros não operam simultaneamente, mas um por vez. Quando um está se saturando (o que se reconhece pela subida da pressão no manômetro correspondente), é desligado para posterior limpeza, enquanto fica o outro assegurando o funcionamento do sistema.

Passando pelo filtro, a FA vai ao decantador V-137. Este está cheio de FA, decantando, mas, na sua parte superior, mantém um volume de uns 3 litros (camada de cerca de 7-8 cm) de Varsol, para reter partículas de TBP que, eventualmente, tenham sido arrastadas pela FA ao sair da coluna. O tempo de residência da solução aquosa no V-137 é de cerca de 1 hora.

Deixando o V-137 a solução se dirige ao tanque de estocagem V-119 onde permanece, para ser usada na operação subsequente, e que é a precipitação do DUA por gás NH₃.

Dados numéricos de uma operação-tipo de reextração (*)

Conc. de U na FO original (g/l)	110-115
FA original (água desionizada) - conc. U	0
Temperatura da reextração (°C)	30-62
Diminuição de volume na FO (%)	4
Aumento de Volume na FA (%)	2-3
Capacidade máxima das bombas dosadoras instaladas (a 58 ciclos/min.)	

(*) Sujeitos a modificações em função das variáveis em jogo

	85
B-109 (fase orgânica) litros/hora	70,5
B-110 (fase aquosa) litros/hora	110,0
Conc. máxima de U final na FO (g/l)	0,5
Conc. U na FA final (g/l)	70-105
Relação de fluxos (V^{aq}/V^{org})	1,6 - 1,15
Nº de estágios teóricos	6
Nº de estágios reais	8
Eficiência dos estágios (%)	75
Densidade da FA final de nitrato de urânio, a 30°C (conc. ~ 100 g U/l)	1,136
Fase Contínua: Orgânica	
Posição da interface	em baixo
Amplitude x frequência (cm/seg)	2,5 - 3

Dados construtivos da coluna de reextração CR-118:
(Os mesmos que da CE-111 e CL-114)

II.5. Setor III-Precipitação do DUA

A usina piloto do IEA adotando a linha chamada de "convencional", passa, naturalmente, pela preparação do diuranato de amônio, que, na referida piloto encerra o ciclo de operações de purificação de urânio.

Apesar do DUA ser conhecido como um produto "convencional" e ponto de partida para outros compostos, inclusive os óxidos cerâmicos, a tecnologia para sua obtenção é um assunto repleto de contradições. O estudioso que se dedicar ao problema poderá facilmente comprovar esta afirmação.

O DUA que, na realidade, é uma mistura de DUA e do trióxido de U hidratado⁽³⁾, de um modo geral, é precipitado das soluções de nitrato de urânio pelos seguintes agentes:

- gás amônia (NH_3)^(9, 36)
- Hidróxido de amônio (diluído e concentrado)^(51, 52, 53)
- Uréia⁽⁹⁾

E a precipitação realizada em:

- descontínuo^(51, 52, 54, 55, 36)
- semi-contínuo
- contínuo⁽⁵³⁾

O produto final obtido é extremamente sensível ao método que o originou, e a alguns parâmetros. Por exemplo, a agitação, a concentração dos reagentes, a ordem dos reagentes, velocidade de precipitação, temperatura inicial de precipitação, etc., são fatores que atuam sobre as propriedades do DUA, e é um fato notório que o bom andamento das fases subsequentes à obtenção do DUA refletem, de certo modo, as condições de origem de sua

preparação. As propriedades do UO_2 e a sinterabilidade do pó de UO_2 por exemplo, dependem das condições de precipitação do DUA, e que se traduzem pela reatividade, densidade, área específica, etc., propriedades estas que se estendem até o UF_4 .

Entretanto, como dissemos acima, apesar disso, as condições de precipitação do DUA são muito controvertidas e diferem bastante de uma refinaria a outra. Por exemplo, enquanto na Usina de Malvesi (França) a precipitação é feita com NH_3 (gás) em excesso⁽⁵⁶⁾, na Usina de Nuken-Degussa (Alemanha) a precipitação é feita com NH_3 diluído com ar - na proporção de 1 : 5⁽³⁶⁾ e na refinaria de Port Hope (Canadá) a precipitação é feita com hidróxido de amônio concentrado (28%) em pH 9^(8, 53, 55).

Exigências relativas a uma qualidade específica do produto com relação à sua reatividade na redução e/ou fluoridretação, ou sob o ponto de vista de boa sinterização do UO_2 , podem determinar parcialmente as características do DUA, e, em consequência, as condições em que são feitas sua precipitação. Isso também é válido para o fim a que se destina o DUA. Os alemães, por exemplo, usam fornos rotativos para redução e fluoridretação, nos quais funciona bem o U_3O_8 sob a forma de partículas esféricas da ordem de $40-50\mu$ ⁽³⁶⁾. Os franceses, ao contrário, utilizam fornos sob a forma de pequenas placas de $2-3\text{ cm}^2$ de área por $2-3\text{ mm}$ de espessura, de consistência dura, e que para aquele tipo de equipamento, é considerado "ótimo"⁽⁷⁾. Então, para cada fim específico, são adotadas diferentes condições de precipitação.

Os materiais de partida que permitem obter um bom combustível nuclear para a preparação de UO_2 podem ser: DUA, nitrato de urânio (Hexahidratado), peróxido de urânio, U metálico e Hidreto de Urânio⁽⁵⁹⁾.

O DUA, porém, apresenta algumas vantagens sobre os outros materiais, desde que seja precipitado sob condições técnicas bem definidas. O dióxido de urânio (UO_2) preparado a partir do DUA, por exemplo, dispensará a pressinterização ou o uso de maiores velocidades de aquecimento durante a sinterização, e pode alcançar uma densidade final próxima de teórica⁽⁵⁹⁾.

Pesquisadores como Watson⁽⁵⁵⁾ e Bourns⁽⁵⁷⁾ afirmam que, soluções de nitrato de urânio em concentração até 100 g U/l precipitadas com amoníaco gasoso, fornecem dióxidos de urânio sinterizados de elevada densidade.

Estudos feitos com referência ao tempo de precipitação indicaram independência entre a filtrabilidade do DUA e a velocidade de adição do reagente^(55, 57, 59). Entretanto, ela afeta a granulação do precipitado, que é maior quando o reagente é adicionado mais lentamente^(55, 59), e parece afetar a densidade final do UO_2 com valores mais altos quando o tempo de adição do gás é mais curto.

II.5.1. Processos de Precipitação do DUA adotados no IEA

II.5.1.1. Processo Descontínuo

A técnica utilizada é a precipitação pelo gás amônia em borbulhamento no interior da solução de nitrato de urânio, com concentrações em torno de 100 g U/l .

As condições de precipitação fixadas para o processo resumem-se nos seguintes fatores:

- Concentração da solução de nitrato de urânio ~ 100 g U/l
- Fluxo de gás NH_3 puro (sem diluição com ar) ~ 300 litros/min.
- Temperatura de precipitação - 60°C (inicial)
- pH da precipitação: 4-4,5 e 7-7,2

Dependendo da finalidade a que se destina o DUA, a unidade piloto do IEA, adota, presentemente, dois valores de pH para a precipitação do DUA:

- Para produção de UO_2 (elementos combustíveis)
- Para ser usado no reator de leito móvel na unidade piloto de UF_4 .

Ambos são feitos pelo mesmo processo, variando, apenas, no pH final da precipitação. Para a produção do UO_2 , o pH = 7, enquanto que para o UF_4 o pH = 4-4,5.

A medição contínua do pH das suspensões do DUA, durante a sua precipitação, seja no processo descontínuo ou contínuo, se constitui em um sério problema para o operador, devido à formação de uma camada superficial de diuranato que, progressivamente, envolve os elétrodos da sonda de medição do pH que se acha mergulhada na solução, no tanque de precipitação.

Este inconveniente foi contornado pelo uso de um equipamento de ultra-som (potência 100W) colocado no interior do tanque e bem próximo aos elétrodos. O seu funcionamento é intermitente, alternando-se cada 15 minutos, e é comandado automaticamente por um emissor de frequência situado no painel de controle. A sonda de pH dispõe, também, de um compensador de temperatura, de modo que as precipitações podem ser feitas a qualquer temperatura, com segurança, em leitura direta.

Quando a precipitação é feita em pH = 4-4,5, o urânio contido na solução não é todo precipitado. O filtrado, então, contém cerca de 200 mg U/l e não vai ao esgoto. Ele é enviado a um outro tanque para posterior precipitação com NH_3 , até pH = 7.

O volume deste precipitado é pequeno, da ordem de 1 litro e seu peso da ordem de 1 kg. Este material é, então, juntado aos demais DUA preparados com pH = 7.

A precipitação do DUA por NH_3 (gás) tem por base os trabalhos de Bourns e Watson^(55, 57) e Wirths-Ziehl⁽³⁶⁾, os quais estudaram a relação entre as condições de precipitação com a densidade final do UO_2 para fins nucleares.

Ao contrário dos outros métodos (Hidróxido de amônio), o de precipitação com gás NH_3 tem a vantagem de ser mais reprodutível que aqueles^(57, 58).

No estágio atual da tecnologia do urânio, a solução de nitrato de urânio proveniente da coluna de reextração, representa o grau mais elevado de pureza do urânio. Entretanto, deve-se ter em mente que este material circula por tubulações de aço inoxidável e é guardado (por pouco tempo, contudo) em recipientes, também de aço. Por outro lado, a solução é ácida (0,04 N em HNO_3 , média). Sob o aspecto químico, pode haver uma contaminação,

principalmente de Fe, elemento predominante na liga do aço inox.

Então, se quisermos uma descontaminação ainda maior de impurezas, se pretendermos especificações de pureza mais rígidas do produto final, tem-se ainda, o recurso do uso de complexantes na etapa da precipitação do DUA. Evidentemente as vantagens do uso desta técnica não se limitam ao ferro, mas se estende a outros elementos, principalmente ao tório e às terras raras. Essa técnica consiste em adicionar à solução pequenas quantidades de ácidos amino-polí-carboxílicos como o ácido etileno diamino tetra-acético (EDTA) ou, segundo alguns pesquisadores, o ácido hidroxietil-etileno diamino tricarboxílico (HEDTA)⁽³⁾.

Este é um recurso mais conveniente quando aplicado na precipitação descontínua do DUA.

II.5.2. Operação de Precipitação (fig. 32)

A solução de nitrato de urânio de 100 g U/l, pH = 1,8-2 pura, é removida do tanque V-119 por meio da bomba B-121 e é lançada no reator químico R-102, até completar 500 litros. O grupo motorreductor-agitador entra em rotação a 86 rpm e a uma velocidade periférica de 3,6 m/seg. Liga-se o equipamento de ultra-som no painel (fig. 30).

Liga-se o vapor e espera-se a solução alcançar 60°C.

Em seguida, com o pH-metro do painel ligado, abre-se a válvula de admissão do gás NH₃ (manual) ficando duas válvulas solenóides sob controle do pH-metro a um regime de ~ 300 litros/min. Com a entrada do gás tem lugar a reação, de natureza exotérmica, que eleva a temperatura. Após 35 minutos o pH alcança o valor 6 (fig. 29). Neste momento fecha-se a válvula solenóide de maior diâmetro permanecendo uma só válvula (de diâmetro 1/32"). Isto reduz substancialmente a entrada do gás NH₃ de modo a dar tempo a que o gás se reparta equitativamente na solução, sem excesso, mantendo a cinética da reação normal, sempre sob a ação da agitação uniforme. Este período de ajuste dura cerca de 5 minutos, findo os quais a temperatura se situa em torno dos 74°C (com o vapor desligado, só por efeito da exotermia da reação) e o pH = 7. Neste ponto o pH-metro do painel desliga a 2a. válvula solenóide cortando a entrada de gás, dando-se por terminada a reação. A operação ainda continua por mais uns 10 minutos (apenas a agitação do misturador) para homogeneização total da mistura.

Em seguida filtra-se, em filtro a vácuo, descontínuo. A filtração é rápida. O DUA em suspensão é da ordem de 40% (fig. 31).

II.5.3. Dados técnicos da operação

Processo descontínuo	(batelada)
Volume por carga	500 litros
Solução	
Nitrato de urânio, concentração	~ 100 g U/l
pH inicial	1,8 - 2,0
Temperatura inicial	60°C
Rotação por minuto	86
Velocidade periférica das pás	3,6 m/seg

Vazão do NH_3 (gás)	~ 300 litros/min
Tempo de duração	~ 35 minutos
pH final	4,0 - 4,5 e 7,0 - 7,2

Filtração

Filtrado: Nitrato de amônio

Urânio no filtrado: 1 a 5 ppm

DUA na suspensão: ~ 35 - 40%

Umidade no precipitado: ~ 45 - 50%

II.5.4. Processo Contínuo

Princípio da Operação

Substancialmente, o processo é semelhante ao descontínuo. Entretanto, há um ponto crítico e que é o tempo de residência da solução de nitrato de urânio no reator.

O material, ao entrar em E, (fig. 33) à temperatura ambiente, passa para a câmara A de pré-aquecimento da solução, que a eleva de ~ 20 a 60°C. Isso é facilitado por um estrangulamento existente no final da câmara D que confina com as paredes internas do reator químico, exatamente nos pontos F da circunferência. O nitrato de urânio já aquecido (60°C) ao penetrar na câmara D recebe uma corrente de gás NH_3 que se desprende continuamente do borbulhador G por fluxo controlado, de cerca de 28 litros de NH_3 /minuto/litro de solução de nitrato de urânio, quando esta tem concentração de 100 g U/l e pH = 1,8-2,0.

A hélice H do agitador está disposta de modo a levar a solução para a parte superior da câmara D. Forçada pela hélice e pela entrada de novo material, a solução vai se deslocando para cima num tempo tal, que, para a vazão considerada, foi calculada em 15 minutos e que corresponde ao patamar indicado pela curva de precipitação (fig. 29), saindo a suspensão para o filtro pela abertura I.

Quando se deseja pH = 7, a suspensão sai por J, com o que se dá um maior tempo de residência no reator.

A rotação escolhida foi de 450 rpm e o fluxo de nitrato de urânio contínuo é da ordem de 2 litros/minuto sendo o fluxo de NH_3 de cerca de 40 litros/minuto.

Os detalhes desta operação são relatados por J. Adroaldo de Araújo⁽⁶⁸⁾.

A filtração é rápida, quase não sendo necessário o vácuo.

Dados Técnicos da Operação

Nitrato de Urânio (Concentração g U/l)	100
pH da entrada	1,8 - 2,0
Vazão na entrada (litros/minuto)	2,0
Temperatura da solução na entrada (°C)	~ 60
Vazão do gás NH_3 (litros/minuto)	~ 56
pH final	4,5 ou 7
Rotação do agitador (Rpm)	450

Obs.: - A técnica de precipitação contínua requer o uso de um filtro rotativo, também contínuo. O IEA está providenciando a importação de uma unidade "VERNAY", de fabricação francesa, com 2 m² de área filtrante. Este filtro será incorporado ao sistema, juntamente com um forno de esteira, também contínuo, que terá a função de secar o DUA e, numa segunda etapa, calciná-lo, para se obter o UO₃. Desta forma poderemos ou só secar o DUA para fins cerâmicos, ou preparar o UO₃ para o material de partida no reator de leito móvel na obtenção do UF₄.

II.5.4.1. Lavagem do Precipitado

O diuranato de amônio puro precipitado, retido pelo filtro, inicialmente, não era lavado. Era simplesmente retirado do filtro e posto nas estufas para secagem. Entretanto, observou-se, pelas análises, que havia um teor exagerado de Si (cerca de 250 ppm). Supôs-se, a princípio, que fosse contaminação pelas colunas. Estas foram limpas e cuidadosamente lavadas, mas o alto teor de Si continuava, embora um pouco menor (~ 200 ppm). Estudando melhor o caso, pensou-se na lavagem do precipitado com solução de nitrato de amônio (PA) a 2 g/l. O silício passou para 100 ppm.

Nas usinas francesas de Bouchet e Malvesi, o DUA precipitado não é lavado⁽⁵⁶⁾, enquanto que na Usina alemã da Nuken-Degussa é lavado com 2/3 do seu volume com água desionizada⁽³⁶⁾.

II.5.4.2. Curva de Precipitação do DUA (Processo Descontínuo), cargas de 500 litros

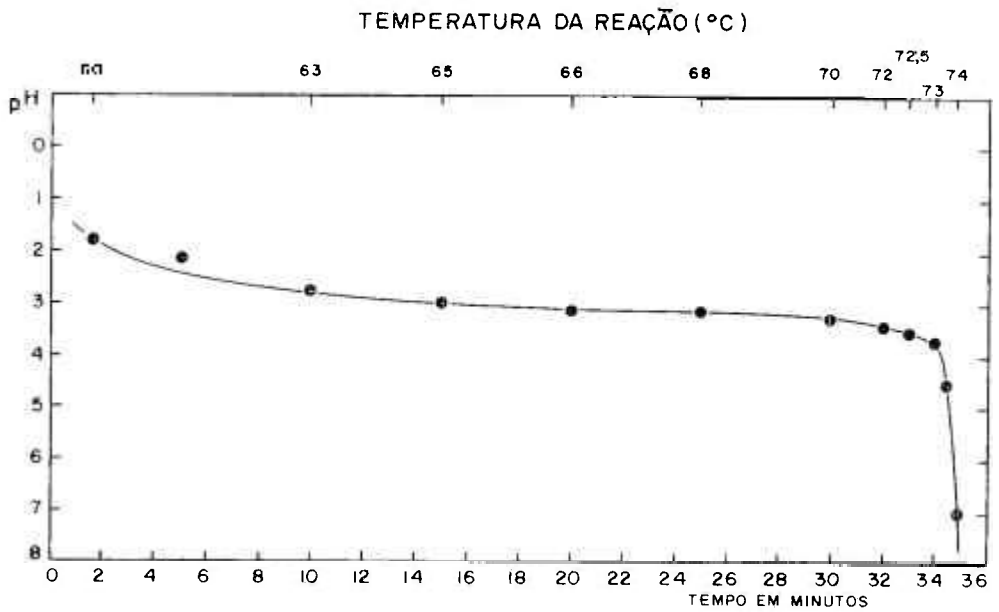
A precipitação do DUA, conduzida conforme descrito em II.5.2. pode ser interpretada pela curva da fig. 29.

A reação se inicia com temperatura de 60°C, a vapor desligado. O pH inicial da solução é de 1,8 (eventualmente 2).

Observa-se que nos 15 minutos iniciais o pH elevou-se apenas de 1,8 a 3 aí permanecendo mais 15 minutos enquanto que a temperatura sobe 10°C (de 60°C a 70°C) por efeito exotérmico da reação. Ao todo 30 minutos para elevar o pH 1,8 a 3,2. Repentinamente, depois dos 30 minutos, o pH se eleva de 3,2 a 3,5 em apenas 3 minutos para fazer a inflexão brusca da curva em pH = 3,7 em 1 minuto e, mais 0,5 minuto para atingir pH = 4,5. Se a reação não for detida rapidamente (caso da preparação do DUA destinado ao UF₄), em cerca de 20 segundos o pH vai a 7.

Temos, portanto, um "cotovelo" que determina a criticalidade do processo, o que deve ser observado quando se prepara o DUA para utilização posterior no reator de leito móvel de UF₄.

A propósito deste detalhe convém esclarecer que o DUA preparado a pH = 4,0 - 4,5, depois de seco, adquire um endurecimento acentuado, em forma de aglomerados, e que apresenta grande reatividade, conveniente às operações subseqüentes até a obtenção do UF₄ final. Além disso, apresenta a particularidade de, ao ser quebrado, não liberar partículas de pó (menores que 1 mm de diâmetro), em quantidade maior que 2%. Isto é extremamente conveniente para a carga do reator de leito móvel do UF₄, cuja maior % de poeira fina impediria



CURVA DA PRECÍPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIO.
(PROCESSO "BATELADA")

Fig. 29

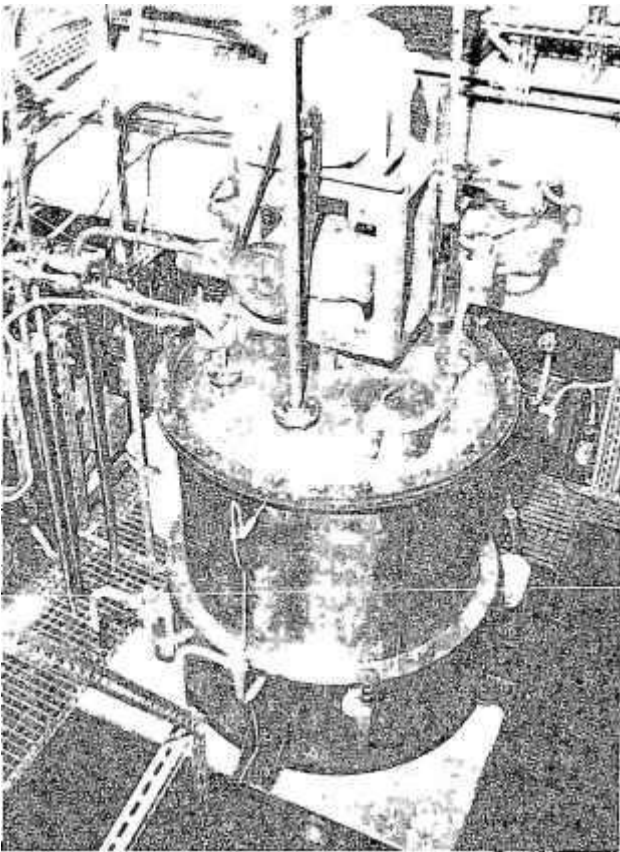


Fig. 30

Reator químico R-102 para precipitação descontínua do DUA

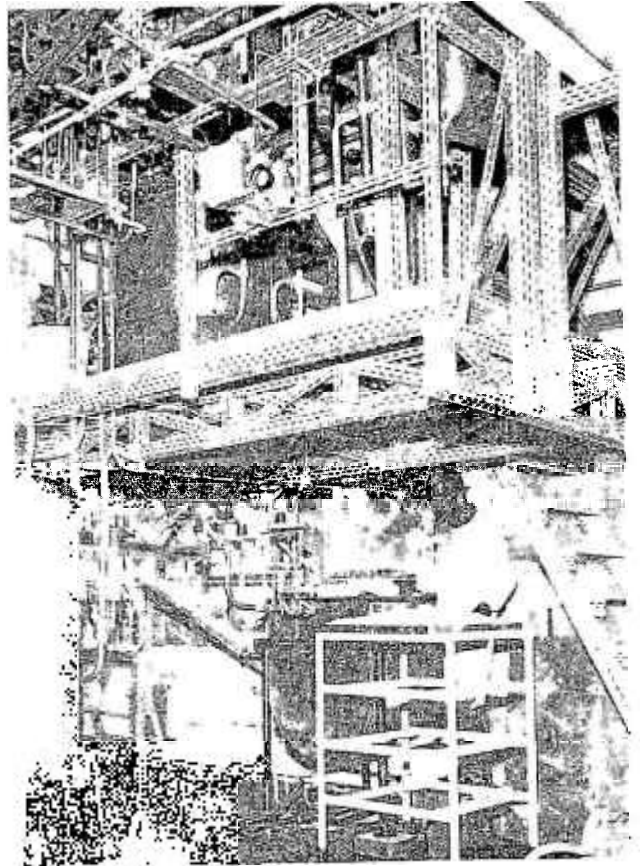


Fig. 31

Reator R-102 (em cima) e filtro a vácuo F-102.
Descarga do precipitado (DUA) para ser enviado á estufa.

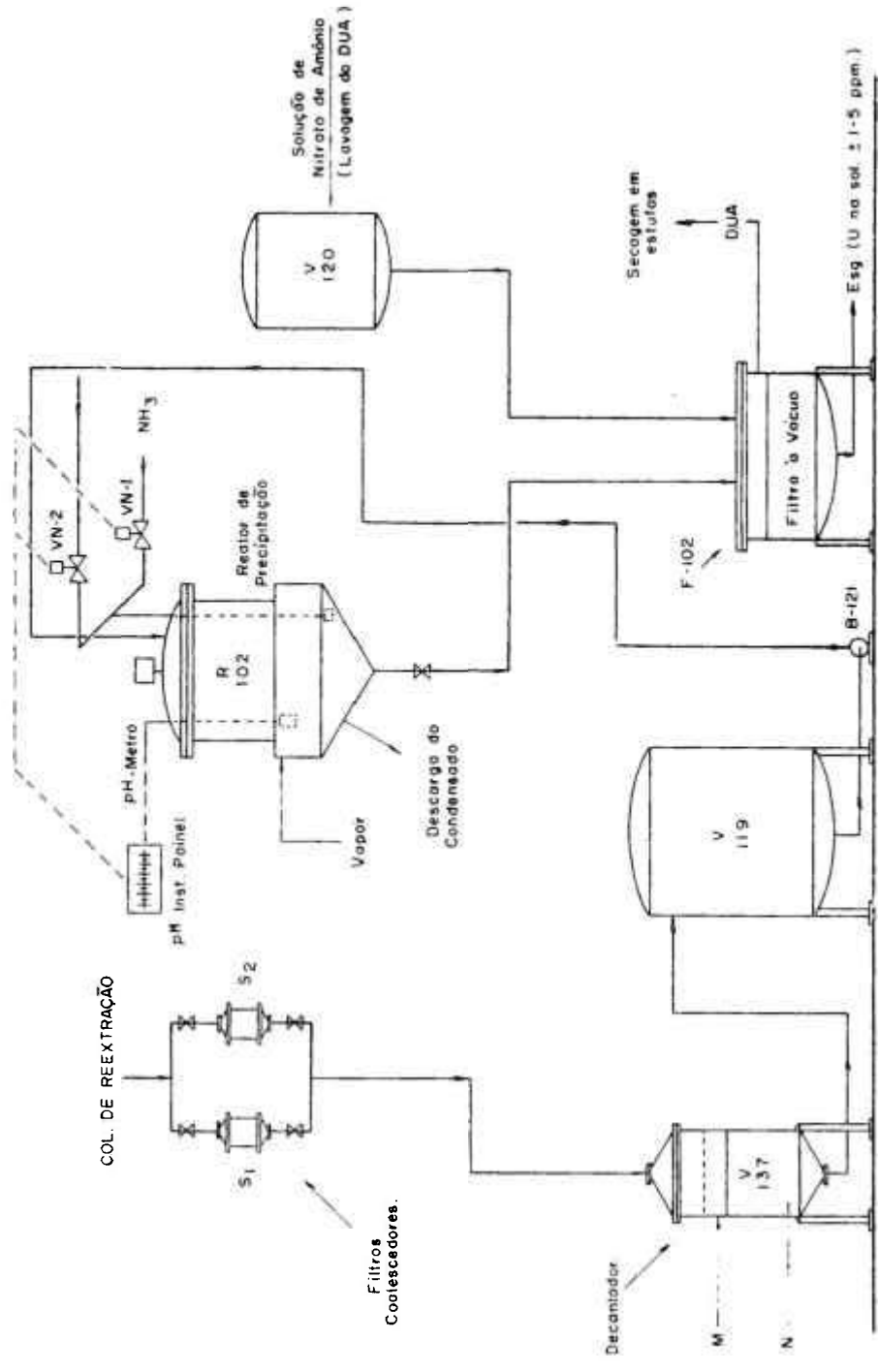


Fig. 32 SETOR - III PRECIPITAÇÃO DO DUA - DESCONTÍNUO.

- (A) CÂMARA DE PRÉ-AQUEC. DO NIT U
- (B) CÂMISA DE VAPOR
- (C) SOLUÇÃO DE NIT URANILO
- (D) CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO
- (E) ENTRADA DO NIT URANILO
- (F) PASSAGEM ESTRANGULADA DA SOL.
- (G) BORBULHADOR
- (H) PAS DO MISTURADOR
- (I) SAIDA DA SUSPENSÃO EM pH = 4-4,5
- (J) SAIDA DA SUSPENSÃO EM pH = 7-7,2
- (K) SAIDA DE CONDENSADO
- (L) TERMOPAR P/ CONTROLE DE TEMP.
- (M) MOTORREDUTOR C/ AGITADOR
- (N) SAIDA P/ CONTROLE DO pH

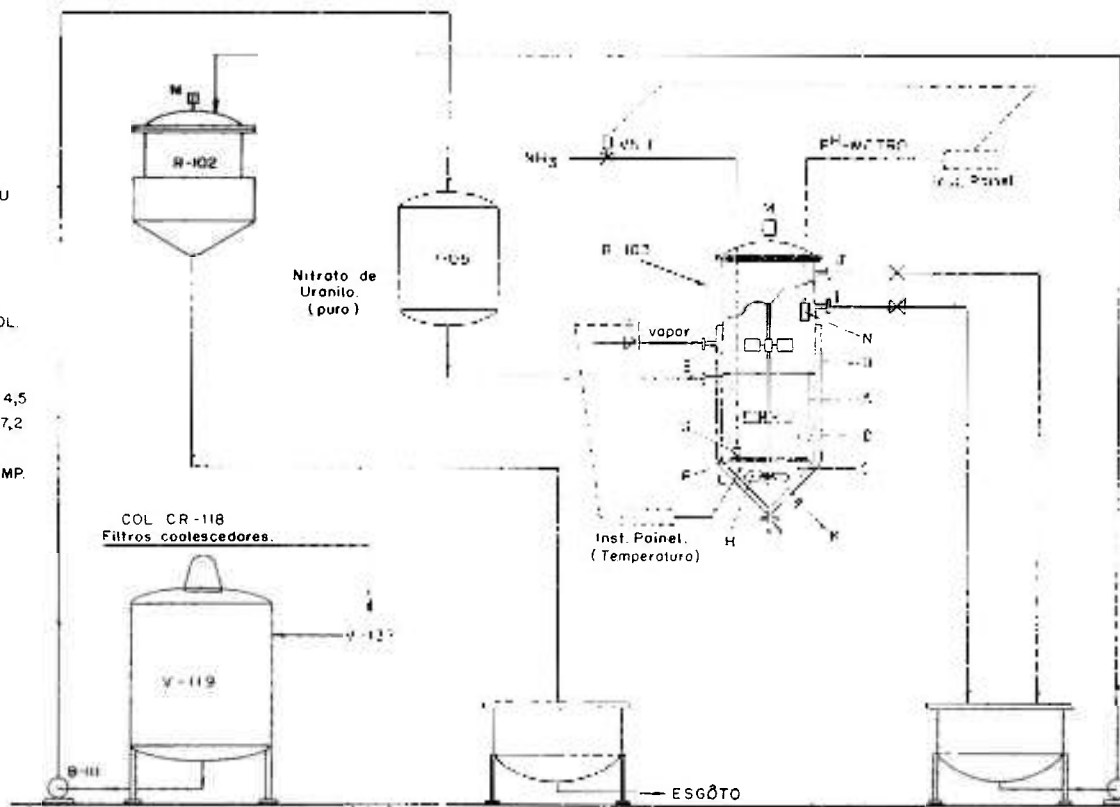


FIG. 33 PRECÍPITAÇÃO CONTÍNUA DE DUA.

a livre circulação dos gases NH_3 , N_2 e HF utilizados no processo.

Sendo mantida a vazão de gás NH_3 em 300 litros/minuto (controle do flow-meter do painel de instrumentos) e a concentração de U na solução, (o pH inicial podendo variar entre 1,8 - 2,0), os tempos envolvidos na reação são rigorosamente repetitivos, podendo, inclusive, serem seguidos pelo diagrama da fig. 29.

II.5.4.3. Pureza do DUA obtido

O grau de pureza do DUA obtido pelo processo de precipitação descontínuo por borbulhamento de gás NH_3 no Nitrato de Uranilo, técnica adotada na piloto aqui descrita, está dentro dos padrões internacionais conforme pode ser visto na tabela XVI. A título de comparação, damos também os padrões do DUA produzido na França pela Usina de Malvesi, do Canadense fabricado pela Usina de Port Hope e do Alemão, da Refinaria de Nuken-Degussa. Mais adiante inserimos uma Tabela (Tab. XVII) das especificações de urânio em grau nuclear nos padrões americanos⁽⁷¹⁾.

Tabela - XVI - Impurezas $\mu\text{g/g U}$ (ppm)

A Análise do DUA do IEA refere-se ao material da operação 37

Elemento	DUA Brasileiro ppm	DUA Francês ppm	DUA Canadense ppm	DUA Alemão ppm
Fe	3,0	< 20,0	25	15,0
Si	~ 100,0	< 25,0	10	10,0
Mn	1,0	< 5,0	2,0	< 1,0
** B	<< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 0,1
Mg	2,0	-	< 1,0	2,0
Pb	1,0	-	1,0	< 1,0
** Ag	< 0,01	-	0,05	< 0,05
Cr	3,0	< 5,0	10,0	< 1,0
* Zn	< 50,0*	-	-	< 20,0
Sn	1,0	-	-	30,0
Al	4,0	< 45,0	35,0	2,0
Ni	2,0	< 5,0	100,0	-
Bi	< 1,0	-	-	2,0
Mo	<< 0,01	-	10,0	5,0
* V	< 11,0 *	-	-	1,0
Cu	0,5	< 5,0	1,0	< 0,1
** Cd	0,01	-	< 0,2	7,0
** P	9,0	-	7,0	-
Th	15,0	-	< 30,0	-
	(60) Terras Raras ***			
Dy	< 0,04	≤ TR 6	0,04	-
Ce	0,34	-	-	-
Nd	0,21	-	-	-
Ho	< 0,05	-	-	-
Tb	< 0,05	-	-	-
Er	0,15	-	-	< 0,08
Sm	0,13	-	0,04	-
Pr	< 0,05	-	-	-
Tm	0,21	-	-	-
Lu	0,13	-	-	-
Gd	0,11	-	0,04	< 0,04
Yb	0,18	-	-	-

(*) - Limite de detecção Espectrográfica

(**) - Determinação Química

(***) - Determinação Espectrográfica Quantitativa.

Tabela - XVII

Especificações do Urânio de grau nuclear (U.S.A.)⁽⁷¹⁾

Elemento	Eldorado		General	ASTM
	Máximo	típico	Electric	
Alumínio				75,0
Boro	0,2	0,1	0,2	0,25
Carbono	300	200	400	650
Cálcio				50,0
Cádmio			0,2	0,25
Cloro			5	
Cromo	65	10	20	50,0
Ferro	150	60	50	175
Magnésio	25	8	5	25,0
Manganês	25	5	13	25,0
Nitrogênio			50	100,0
Níquel	35	30	40	200,0
Silício	65	35	50	120,0
Prata			1	

Todas as quantidades são dadas em ppm sobre urânio.
Para uso não nuclear as restrições pela ASTM são:

carbono	750 ppm	ferro	200 ppm
cromo	200	níquel	200

Pela análise da tabela XVI, observamos que o elemento Si, no DUA brasileiro anda em torno de 100 ppm. Em contrapartida, o DUA canadense acusa o Ni presente em 100 ppm. O Si tem uma secção de choque $\hat{=}$ 0,13 barns enquanto a secção de choque do Ni = 4,6, portanto 35 vezes mais ativo na absorção de nêutrons.

Entre as terras raras de alta secção de choque destaca-se o Gd com 46000 barns. No DUA produzido no IEA ele está presente em forma de traços, da ordem de 0,11 ppm, contra 0,04 do canadense e alemão. Relativamente, o nosso índice é um pouco alto em Gd, mas o problema é que o material de partida provém da monazita, rica em Tório, e o Gd é uma das TR que sempre o acompanha. Com os índices de descontaminação apresentados para as outras impurezas, conclue-se que dificilmente pode-se reduzir a presença do Gd, a menos que se consiga baixar ainda mais a incidência do tório, e que é o caminho certo. Para isso devem ser observados com rigor os conceitos emitidos em II.1.7.2. (Adição de íon sulfato) e II.2.12. (Extração).

Nos demais elementos a posição de DUA brasileiro é boa, podendo competir com seus congêneres europeus e americanos.

Tabela - XVIII

Características dos DUA produzidos pela Usina Piloto do DEQ do IEA com as principais impurezas ($\mu\text{g/g U}$) (determinações químicas)

Op. Nº	Densidade		%		Impurezas Principais						
	Solta	Batida	U	U ₃ O ₈	P	Mo .	Fe	B	Th	Cd	Ag
7	0,61	0,87	69,61	80,7	17	3	15	0,2	12	0,01	0,02
10	0,59	0,85	67,62	79,1	6	1	2	<< 0,1	2	0,02	0,04
13	0,73	0,91	70,68	82,7	4	0,6	< 2	≤ 0,1	3	0,03	0,02
16	0,74	0,89	72,96	85,3	≤ 1	0	<< 0,1	<< 0,1	48	0,01	0,02
19	0,66	0,94	62,60	73,2	2	0,4	7	<< 0,1	2	0,06	0,04
22	0,62	0,80	73,38	86,5	3	0,7	5	<< 0,01	16	0,03	0,02
25	0,47	0,62	67,66	79,8	4	<< 0,2	13	0,2	8	0,03	0,07
30	0,69	0,98	70,63	83,3	2	≤ 0,3	3	0,3	11	0,12	0,02
33	0,79	1,19	71,20	84,0	17	<< 0,1	< 2	0,2	7	0,01	0,03
38	0,83	1,12	72,34	85,3	9	0,6	<< 0,01	< 0,3	28	0,01	0
38	0,75	1,00	74,00	87,3	7	<< 0,01	4	0,3	10	0,02	0
42	0,88	1,62	70,93	83,7	4	0,25	2	< 0,2	2	0,04	0,04
45	0,52	0,72	74,02	87,3	18	< 0,1	2	0,14	-	0,02	0,04
Valores médios	0,68	0,96	70,56	82,9	7,2	0,56	4,4	< 0,17	11,5	0,02	0,02

II.6. Recuperação do Urânio-Tratamento dos Efluentes

II.6.1. Disposições gerais

A recuperação do urânio ao longo do processo de transformação do DUS à DUA na unidade piloto do I.E.A. é realizada tanto no ar (partículas em suspensão) nas operações de pesagem e acondicionamento dos concentrados, como nos efluentes, aquosos e orgânicos, parte integrantes que são do processo de purificação e transformação.

Ela não deve ser considerada, portanto, como uma unidade fisicamente autônoma, tais como os vários setores da Usina, mas como operações complementares.

No conjunto podemos considerar a recuperação sob três aspectos:

- Tratamento de resíduos sólidos;
- Tratamento de efluentes aquosos
- Tratamento de efluentes orgânicos

Observados sob o aspecto de segurança do trabalho e de custo operacional, a recuperação do urânio em suas variadas formas representa uma carga apreciável sobre os custos de produção e, como tal, devem ser cuidadosamente computados.

II.6.2. Tratamento de Resíduos Sólidos

A recuperação de resíduos sólidos se reveste de uma ação puramente física e mecânica, e é realizada nas operações de Dissolução do concentrado e acondicionamento do DUA.

Para a dissolução do concentrado, as barricas de diuranato de sódio recebidas da A.P.M. são abertas e seu conteúdo transferido para recipientes especiais para serem transportados ao reator químico R-101, tal como descrito em II.1.3. Tudo isso é feito sob uma coifa de acrílico no interior de uma câmara envidraçada como é mostrado na fig. 6.

A coifa, por sua vez, está ligada pela sua parte superior a um ciclo filtro (fig. 5) o qual recebe forte aspiração de um exaustor centrífugo, da ordem de $1 \text{ m}^3/\text{seg}$. As partículas em suspensão no ar sob a coifa são, então, aspiradas pelo ciclo-filtro, indo ter a um conjunto de 32 mangas de ar, confeccionadas de "nylon", onde ficam retidas as partículas, caindo, depois, por gravidade, em uma gaveta onde o material é posteriormente recolhido para ser recirculado no processo.

No acondicionamento do DUA a operação é idêntica. Ela é realizada com a retirada das bandejas de DUA seco das estufas, as quais são colocadas uma por vez sob a segunda coifa (em posição oposta à primeira à direita da fig. 6).

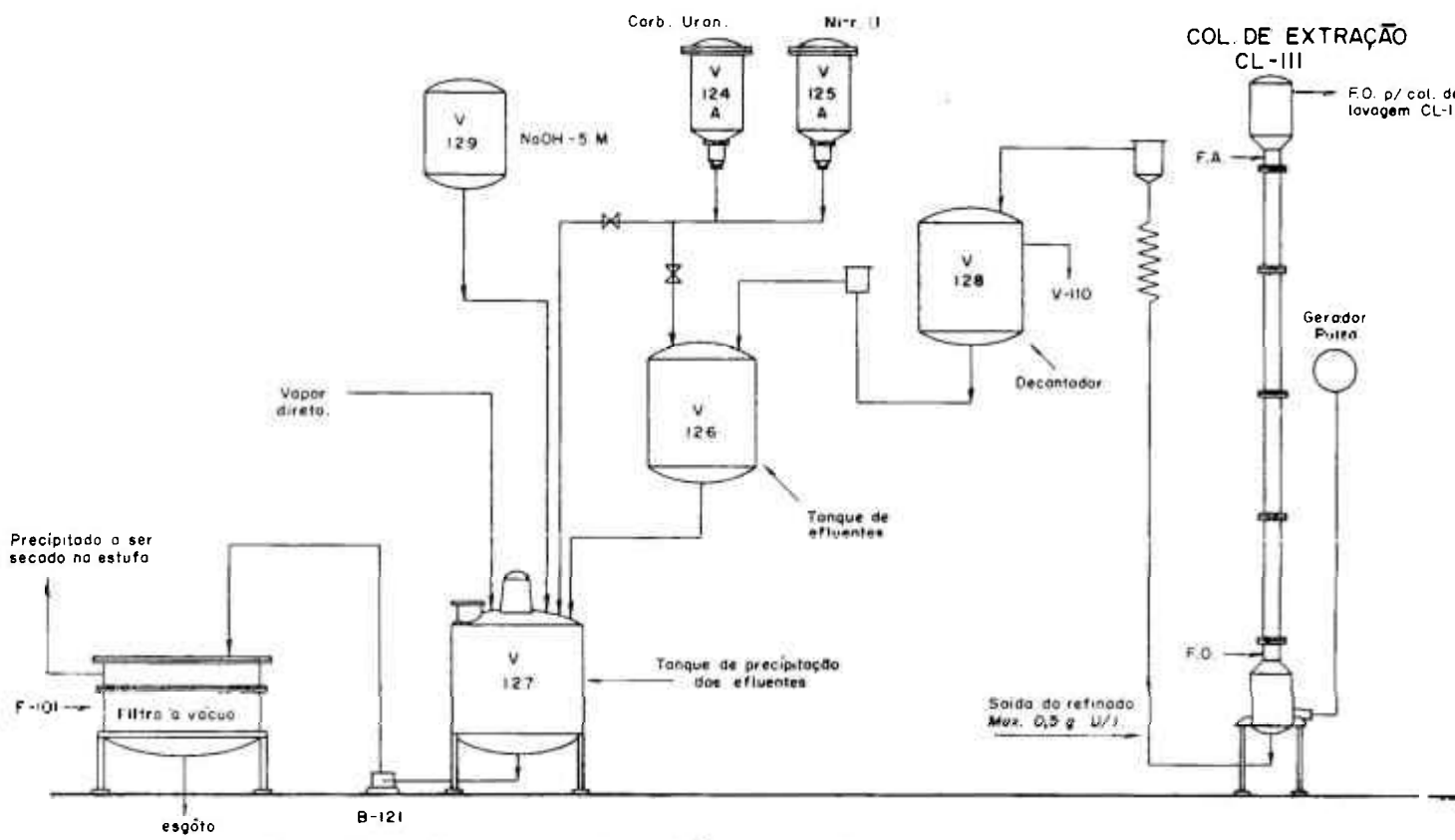
Sobre uma balança, no interior da coifa, uma barrica vai recebendo o DUA até completar seu volume, quando, então, é retirada para fechamento. Durante esta operação há um considerável escape de partículas as quais são, também, canalizadas ao ciclo filtro e daí retiradas como já descrito acima.

II.6.3. Efluentes Aquosos

Nas operações da usina piloto há 4 espécies de efluentes aquosos que contém urânio: a fase aquosa de lavagem que sai da coluna CL-114 (lavagem); a fase aquosa (refinado) que deixa a coluna de extração, a solução de carbonato que sai do decantador V-124 e a solução ácida que lava a FO na turbina-decantador V-125.

A 1ª., da coluna de lavagem, é recirculada ao tanque V-115 (fig. 3) para uso posterior no tanque V-108 juntamente com a solução de nitrato de urânio de partida para purificação. Esta não sofre nenhum tratamento.

A 2ª., o refinado que sai da coluna CE-111, contém algum urânio, cerca de 100 mg/l. Às vezes, quando surge algum distúrbio nas bombas dosadoras do sistema de extração, essa quantidade pode subir. Houve casos em que chegou a atingir 10 g U/l. De qualquer forma, esse efluente é encaminhado a um decantador V-128 (fig. 34) para retirar qualquer pequena quantidade de solução orgânica eventualmente arrastada. Em seguida vai a um tanque de espera V-126 sendo lançado posteriormente no tanque V-127.



SETOR DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DOS EFLUENTES E DA F.A. DE SAÍDA DA COL. DE EXTRAÇÃO

Fig. 34

A usina, operando 8 horas/dia, e, sendo a vazão da FA = 25 litros/hora, teremos 200 litros/dia de efluente. Sendo a capacidade do tanque V-127 de 1100 litros juntam-se os efluentes de 4 dias (800 litros) para então fazer-se a precipitação. A recuperação do urânio é feita precipitando-o de suas soluções com hidróxido de sódio.

Se houver suspeitas de alta radioatividade na solução, junta-se um sal de bário em quantidade suficiente para coprecipitar o $Ra^{(3)}$. Entretanto, o concentrado em uso (APM) não contém alta radioatividade.

A solução é então aquecida a 85 - 90°C por meio de vapor direto no interior do tanque V-127.

Introduz-se, sob agitação, a solução de hidróxido de sódio 5 M contida no tanque V-129, até alcançar o pH 7,5, deixando-a depois disso em agitação por uns 30 minutos até o pH constante.

Constituindo o precipitado cerca de 15% do volume total da solução, não é interessante submeter a suspensão à filtração no final de cada precipitação. É preferível decantar a solução e retirar o sobrenadante em 3 operações seguidas. Na 4ª operação, então, a solução está bem concentrada e é levada ao filtro a vácuo. O melhor, porém, é juntar os efluentes de 4 operações e fazer a precipitação.

O filtrado é enviado aos esgotos depois de comprovada a ausência de U.

O precipitado, composto de diuranato de sodio, é levado à estufa e, depois de seco, determinado seu teor em U e Th e posto em estoque. Na sua composição entram U, Th, Fe, TR e outros elementos havendo, em média:

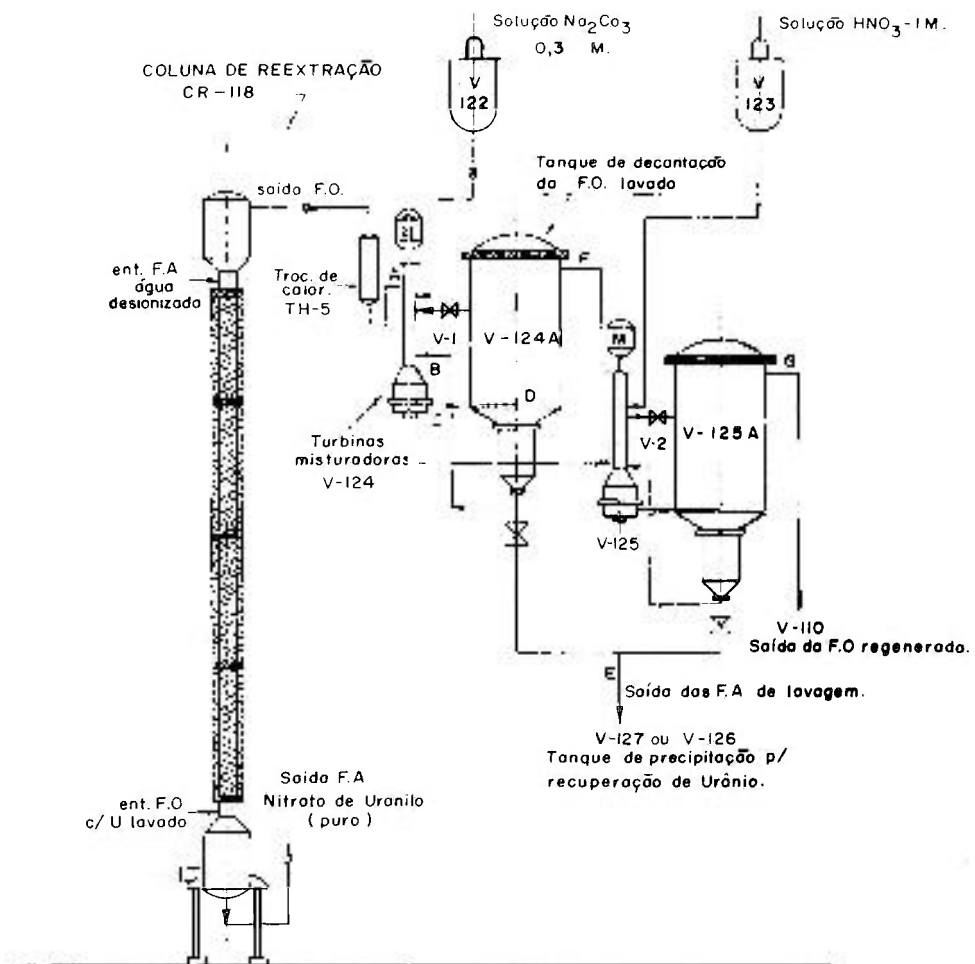
Urânio: 25,27%
Tório : 14,54%

Os efluentes resultantes das lavagens ácidas e alcalinas do TBP-Varsol da coluna de reextração, (V-124 e V-125) são lançados no tanque V-126 juntamente com o efluente da coluna de extração e seguem com estes para receber o tratamento acima descrito (fig. 32).

Outros líquidos que possam conter urânio, como por exemplo, proveniente de lavagens de tanques, de lonas dos filtros, dos laboratórios analíticos, etc., podem ser postos no tanque V-126 com os demais.

II.7. Tratamento da FO de saída da Coluna de Reextração

Como se sabe, na operação de reextração resta sempre um resíduo de urânio na FO, cerca de 100 mg/l. Isto se deve ao fato de que a coluna opera com 6 estágios ideais (8 estágios reais). Para que a reextração fosse completa seria necessário que o número de estágios fosse infinito. Como isso não é possível na prática, porque a operação, além de 6 estágios, deixa de ser econômica, a pequena quantidade residual de urânio de ~ 100 mg/l permanece para ser removida posteriormente.



Setor de tratamento da fase orgânica depois da reextração do Urânio
(sistema contínuo)

Fig. 35

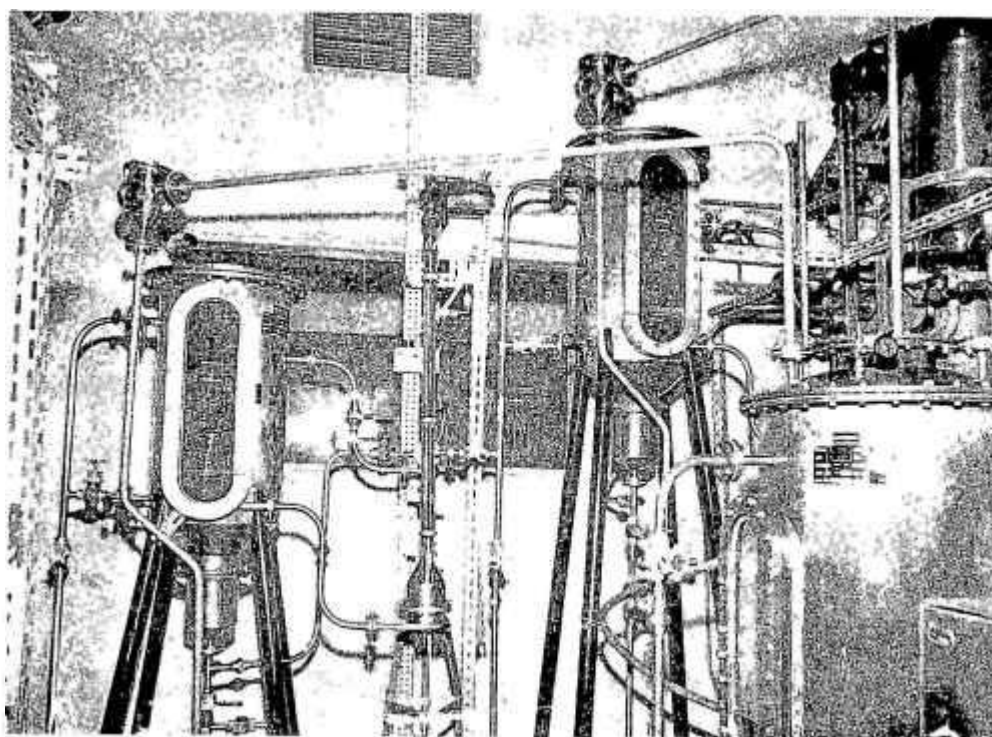


Fig. 36

Equipamento para tratamento da fase orgânica
de saída da coluna de reextração CR-118.

Acontece que o n-tributifosfato em mistura com o varsol, também sofre uma degradação pela ação do ácido nítrico e pelo efeito da temperatura elevada na operação de reextração. Estes produtos de degradação foram identificados como sendo o monobutilfosfato e o dibutilfosfato. Segundo a literatura¹⁶⁾, estes produtos, se persistirem na mistura TBP-Varsol, inibirão a transferência do urânio da FA para a FO na operação de extração.

Assim sendo, estes compostos devem ser removidos da FO e a melhor oportunidade é exatamente depois da reextração, devido à alta temperatura em que esta é processada, e que é o fator que provoca maior decomposição do TBP depois da radiação, num valor aproximado de 0,0001%/hora.

O equipamento usado para esta operação, que funciona em contínuo, é mostrado nas figs. 35 e 36.

A fase orgânica (FO) deixando o topo da coluna, passa por um trocador de calor TH-5 onde é resfriada à temperatura ambiente, entrando a seguir num "misturador-turbina" nº 1 pelo ponto A (fig. 35) onde encontra um fluxo de solução alcalina composto de NaCO_3 0,3 M, caindo ambas no setor B da turbina. Esta, internamente, é constituída por um recipiente de forma tronco-cônica com a base maior, aberta, voltada para cima e munida de paletas para misturar bem as soluções que ali caem por gravidade.

Pela ação da força centrífuga e auxiliada pela forma cônica do recipiente, a mistura é lançada tangencialmente no sentido radial para fora, caindo sobre uma chapa que a conduz, através de uma abertura, para o centro da turbina instalada em C, que, por sua vez, impele a mistura para o decantador V-124-A lateralmente, pelo ponto D, de modo a lançar a mistura diretamente sobre a parede do tanque, provocando a separação das soluções por diferença de densidades. A FA sai pelo ponto E para o tanque de recuperação, enquanto a FO sobe saindo pelo ponto F. Para melhorar a lavagem com o carbonato de sódio e eliminar vestígios de urânio que eventualmente possa permanecer na solução orgânica, deixa-se meio aberta a válvula V-1 por onde retorna parte da solução à turbina misturadora, refazendo o ciclo.

Nesta operação, iniciada com a reação na turbina-misturadora, o urânio residual retido no TBP é retirado pelo NaCO_3 ficando na solução aquosa como tricarbonato de urânio, sendo descarregada posteriormente por E.

A FO saindo por F está alcalina ($\text{pH} \sim 9$) e vai à turbina-misturadora V-125, onde recebe um fluxo de solução de ácido nítrico 1 M. Esta lavagem com HNO_3 faz passar o pH de 9 para aproximadamente 1,5, além de retirar qualquer vestígio de urânio, que passa à FA. O funcionamento deste segundo conjunto turbina-misturadora-decantador é o mesmo que o do primeiro conjunto. Pelo ponto G, portanto, teremos a FO lavada, sem urânio e levemente ácida, que cai continuamente, por gravidade, no tanque V-110 (suprimento de FO), para ser recirculada no sistema.

Diariamente, por este ponto G, é retirada uma amostra da solução orgânica para análises e determinar a % de TBP na mistura que deve ser mantida em 35% em volume.

III. Operações Auxiliares

O processo de purificação de urânio por colunas pulsadas utiliza poucas operações

auxiliares que se desenvolvem colateralmente às operações de purificação.

Não obstante, deve-se considerar 4 operações de apoio ao processo e que são:

- a) - Desmineralização de água (água desionizada)
- b) - Preparação de solução de carbonato de sódio
- c) - Preparação de solução de ácido nítrico
- d) - Preparação de solução de nitrato de amônio

A preparação das soluções é simples e passamos a detalhar pela ordem.

a) - **Água Desmineralizada**

Este tipo de água com conteúdo muito pequeno de íons metálicos (cerca de 0,2 ppm de sólidos iônicos totais dissolvidos) é necessário ao processo de purificação por colunas pulsadas, pelo menos em três operações:

- Na lavagem da FO da coluna de lavagem CL-114
- Na coluna de reextração CR-118
- Na lavagem do DUA

Como lavagem da FO na CL-114 se impõe este tipo de água, porque a FO passa por uma purificação adicional e não pode sofrer contaminação.

Na operação de reextração, a FO que entra na respectiva coluna já está lavada e o urânio que aí se encontra está no estado puro. A reextração feita com água contaminada, em alto teor de íons, significaria a anulação de todo o processo de purificação.

Na lavagem do precipitado de DUA o problema é semelhante. O DUA contido no filtro estando em elevado grau de pureza só pode, evidentemente, ser lavado com soluções preparadas com água desionizada de alta reatividade (acima de $500.000 \text{ ohm.cm}^{-2}.\text{cm}^{-1}$).

A água usada na Dissolução (II.1.5.) é também desionizada, porém, não é indispensável ali o uso desta água porque o material se apresenta ainda no estado impuro. O uso da água desionizada é mantido, apenas, por medida de precaução, evitando adicionar maiores impurezas. O mesmo se diz da água usada na preparação das soluções de carbonato de sódio e ácido nítrico. Os baixos coeficientes de distribuição dos íons presentes na água para preparar os reagentes de tratamento do TBP-inibem a sua transferência para a FO na ocasião das lavagens alcalina e ácida nas respectivas turbinas V-124 e V-125.

O DEQ dispõe de uma instalação para tratamento da água da rede de abastecimento, a qual foi descrita na publicação IEA Nº 219⁽²⁾, e que abastece a Usina Piloto e os laboratórios Analíticos.

O consumo médio de água desionizada para a produção de 655 kg de DUA (500 kg U/mês) é de 10.955 litros.

b) - Preparação da solução de Carbonato de Sódio 0,3 M

Esta solução é preparada em quantidade de 200 litros de cada vez, no tanque V-122 (fig. 35). Junta-se a água desionizada 35 g de Na_2CO_3 /litro (0,3 M) sob agitação, no tanque V-122, utilizando-se o sal do tipo comercial.

20 litros desta solução são enviadas ao tanque V-124-A recirculando pela turbina-misturadora V-124, cada 8 horas. A solução alcalina retorna à turbina pelo princípio dos vasos comunicantes e é expelida por ela para o tanque decantador V-124-A. No intervalo de tempo em que permanece no interior da turbina ela se contacta com a FO que chega da coluna, extraíndo-lhe o urânio residual. O carbonato presente nos 20 litros (cerca de 700 g) é suficiente para operar durante as 8 horas, findas as quais, a solução de carbonato contendo U, (até 1,5 g U/l) é retirada pela parte inferior indo ao tanque V-127 ou V-126, para recuperação de urânio.

c) - Preparação da solução de ácido Nítrico 1 M

No tanque V-123 são colocados 13,5 litros de ácido nítrico 14,8 M, sob agitação, e completados para 200 litros da solução com água desionizada.

Esta solução (1 M em HNO_3), alimenta o decantador V-125-A na quantidade 20 litros cada 8 horas, e seu comportamento mecânico é idêntico ao descrito na 2a. parte do item b acima.

d) - Preparação da solução de Nitrato de Amônio

A finalidade desta solução é lavar o precipitado de DUA no filtro F-102.

O nitrato de amônio usado é do tipo PA e dissolvido em água desionizada a 2 g/l. A solução é preparada no tanque V-120, munido de agitador, do qual é lançada sobre o filtro F-102 no momento da lavagem do precipitado (fig. 32).

Para cada carga de 500 litros de nitrato de urânio puro precipitado como DUA no reator R-102, são utilizados 250 litros de solução de lavagem de nitrato de amônio a 2 g/l.

IV. Painel de Controle

A Usina Piloto de purificação de urânio por colunas pulsadas do IEA foi projetada nos moldes de uma usina industrial, com todas as suas operações bem definidas. Portanto, era natural que tais operações fossem comandadas por meio de uma unidade que centralizasse todas as operações e que, algumas, tivessem indicação e registros para permitir o seu controle. Foi, então, projetado um painel, dotado de instrumentos e um conjunto de chaves que permitem algumas operações se realizarem automaticamente por comando pneumático ou elétrico.

O painel foi projetado para atender as duas unidades de purificação de urânio: a de troca iônica²³ e a de colunas pulsadas. O primeiro mede 3 x 2,20 m e o segundo 6 x 2,20 m formando um amplo conjunto de 9 x 2,20 m.

No painel destinado ao controle da unidade piloto de colunas pulsadas se localizam os instrumentos e chaves de comando (fig. 37) a saber:

- 23 indicadores de nível, sendo 4 com indicação de máximo e mínimo.
- 2 indicadores-controladores-registradores de temperatura, de comando pneumático. Um destes controles regula a admissão de vapor na camisa do reator R-101 (Dissolução) e o outro age sobre o R-102 (Precipitado do DUA). Ambos descrevem os gráficos das operações em função do tempo.
- 1 indicador-controlador de temperatura para o tanque V-127, na operação de precipitação do urânio proveniente dos efluentes. O aparelho comanda uma válvula solenóide de admissão de vapor à temperatura conveniente.
- 1 indicador-controlador-registrador de temperatura para regular o aquecimento das fases à entrada da coluna de reextração CR-118. O vapor circula pelo trocador de calor TH-3 para aquecer a FA de alimentação desta coluna à uma temperatura de 50-60°C, por comando eletro-pneumático. A temperatura da FO é mantida mais baixa (cerca de 30°C), para evitar a decomposição térmica do TBP. Esta coluna dispõe de termopares em cada módulo (são 4 módulos ao todo). No painel se situam as chaves seccionadoras de circuito e um indicador de temperatura. Deste modo, pelo acionamento das chaves (do módulo A e D) o instrumento indica a temperatura existente em cada módulo.
- 3 indicadores de vazão para água desionizada, nos circuitos de R-101, V-113 e V-117.
- 1 indicador de vazão do nitrato de urânio puro (FA) que flue da coluna de reextração CR-118 para o tanque V-119.
- 3 indicadores duplos de vazão acionados por pressão diferencial nos 6 circuitos das bombas dosadoras (Fases aquosas e orgânicas das B-104, B-105, B-106, B-107, B-109, B-110).
- 3 indicadores de pH para controle das soluções nos tanques R-101, 102 e V-127.
 - O pH-metro do R-101 aciona uma válvula eletro-pneumática para entrada de ácido nítrico.
 - O pH-metro do R-102 aciona duas válvulas solenóides instaladas em paralelo e de diferentes vazões, no circuito de admissão de NH₃ (gás) para precipitar o DUA. Este pH-metro é munido de duplo controle. Os dois controles são distanciados entre si de uma unidade de pH. Quando a precipitação do DUA é feita a pH = 7, uma válvula solenóide (a de maior vazão) se fecha a pH = 6 ficando a segunda, de menor débito aberta, fechando-se ao atingir pH = 7. Junto ao reator R-102 há outro fluxômetro que indica a vazão de entrada do NH₃ em litros/minuto para orientação do operador.

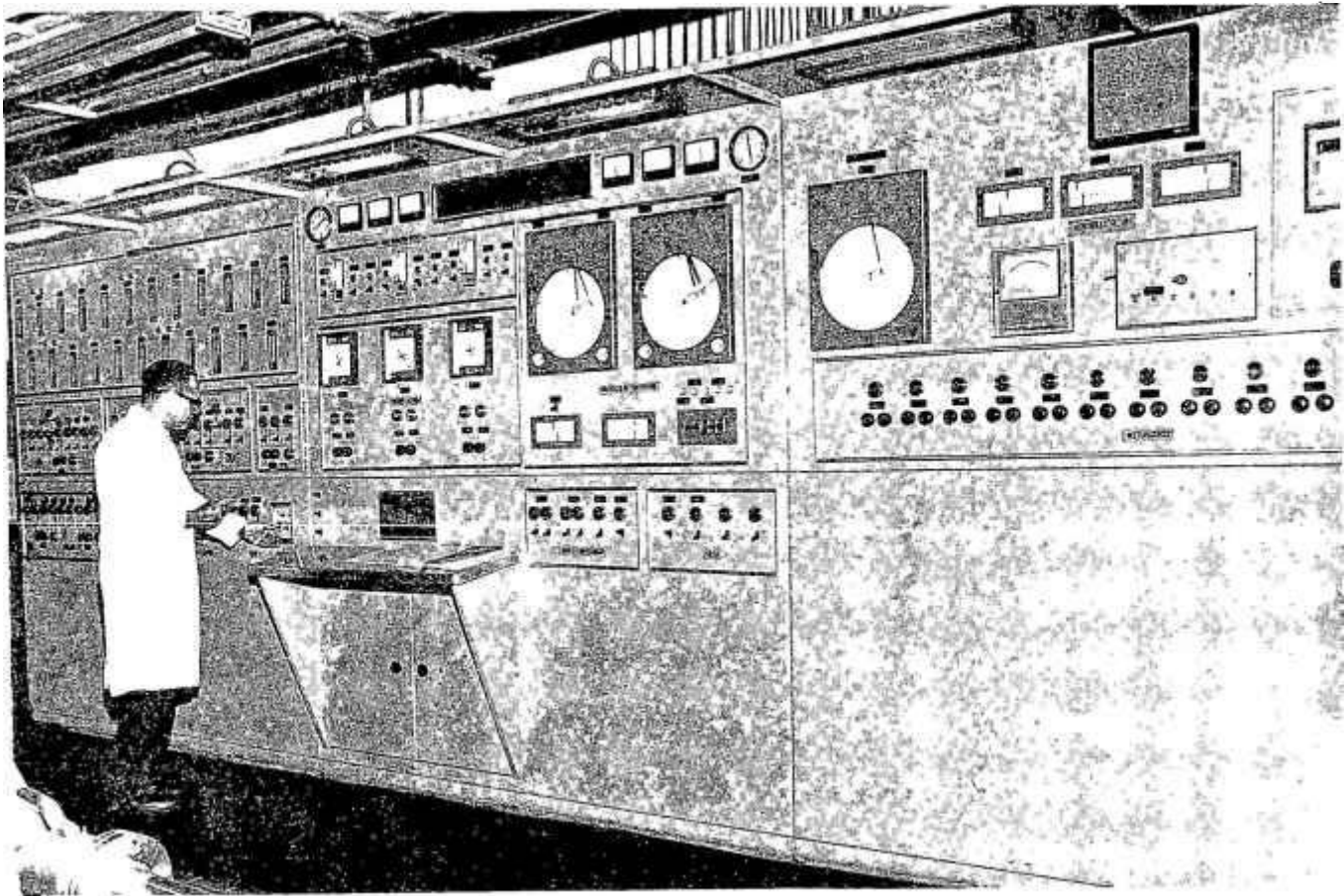


Fig. 37 - PAINEL DE CONTROLE

- o pH-metro do V-127 comanda uma válvula solenóide para admissão de NaOH 5 M. Esta válvula se fecha automaticamente quando a solução atinge o pH = 7,5.

Para o controle de NH_3 , o painel dispõe ainda do seguinte instrumental:

- 1 Registrador de vazão de NH_3 .
- 1 Indicador pneumático de pressão dos cilindros de gás (NH_3). Este indicador está ligado a duas baterias de 3 cilindros cada, por meio de dois pressostatos. Quando se esgota uma bateria, o pressostato correspondente se fecha pela ausência de pressão, acionando um relé do 2º pressostato que abre a respectiva válvula solenóide da 2ª bateria, pondo-a imediatamente em circuito. No painel aparecerá uma luz vermelha indicando a ausência de gás na 1ª bateria.
- 1 Totalizador situado logo abaixo do registrador de vazão de NH_3 , e que totaliza (somatória) os litros de gás consumidos. Assim, pode-se saber quantos litros foram consumidos por operação, por semana, mês, ano, etc.

E mais:

- 70 Chaves interruptoras de comando elétrico-pneumático de válvulas.
- 18 Chaves-relés para comando de mexedores.
- 12 Chaves-relés duplo-comando para bombas.
Todas estas chaves são munidas de lâmpadas sinalizadoras.
- 3 Voltímetros, indicadores de tensão de linha trifásica.
- 3 Amperímetros 0-120 A para indicação de carga entre fases.
- 1 Manômetro indicador da pressão da rede de ar comprimido (0 - 12 kg/cm^2).
- 1 Vacuômetro para indicação da linha de vácuo.
- 1 Relógio digital luminoso.

V. Custos

V.1. Critérios adotados para o cálculo

Numa usina projetada para operar 24 horas/dia, com base em uma produção planificada, com todos os seus setores de produção bem definidos e ajustados, os custos são relativamente fáceis de avaliar. Bem diferentes são, entretanto, as perspectivas que se apresentam no cálculo de custo de um produto que surge de uma unidade piloto. Os motivos ressaltam a qualquer observador, a saber:

- Não há continuidade nas linhas de produção. As colunas pulsadas da nossa unidade piloto, por exemplo, entram em equilíbrio depois de 8 horas, em média, cada uma, e só depois de 24 horas, portanto, é que elas operam a pleno rendimento.

- O pessoal não é absolutamente fixado em cada setor da produção, atendendo a vários setores com distribuição de funções, o que, evidentemente, diminui o rendimento das operações
- O serviço de manutenção também não é o ideal, havendo dependência de serviços de outros setores do IEA o que, com certa frequência, trouxe paralisações, às vezes prolongadas.
- Finalmente, a mudança contínua de parâmetros nas colunas e seus acessórios, em estudos de otimização do processo, torna extremamente difícil qualquer previsão em torno de uma fixação de custo.

Em todo caso, vamos procurar aproximar o nosso estudo econômico o melhor possível da realidade, auxiliados por um levantamento criterioso das despesas operacionais até chegar ao produto final.

Não obstante, só poderemos considerar aqui as despesas diretas relacionadas com a operação da purificação do diuranato de sódio bruto até a obtenção do diuranato de amônio puro para fins nucleares. Queremos com isto dizer que só serão computadas as despesas que englobam, apenas, os custos dos produtos químicos, mão-de-obra, utilidades e manutenção. As estimativas de custo tiveram por base os preços vigentes em 1971 e foram relacionados a uma produção estimada de 500 kg/mês em U (= 655 kg de DUA), mas abrangendo a quantidade total de urânio produzida em 1971, isto é, 3.200 kg de U puro = 4.168 kg de DUA.

Ficam excluídos desses custos, as seguintes despesas:

- Administração
- Amortização do capital investido
- Laboratórios analíticos de controle
- Custo do concentrado de urânio (DUS)

V.2. Reagentes, utilidades e embalagem

Conforme Tabela XIX.

Tabela - XIX

Usina Piloto de Purificação de Urânio por Colunas Pulsadas

Consumo de material - ,Base de Produção 500 kg/mês em Urânio (= 655 kg DUA)

Produtos Químicos	Unidade	Quantidade	Preço Unitário	Total
Ácido Nítrico Comercial	litro	560,0	Cr\$ 3,38	1.892,80
Celite	kg	10,5	" 6,20	65,10
TBP	litro	6,5	" 10,00	65,00
Varsof	litro	30,0	" 0,75	22,50
Gás Amônia (NH ₃)	kg	110,0	" 2,10	231,00
Carbonato de Sódio	kg	14,0	" 1,20	16,80
Nitrato de Amônio (PA)	kg	5,5	" 27,00	148,50
Sulfato de Sódio Comercial	kg	100,0	" 0,20	200,00
Hidróxido de Sódio Comercial (5 M)	litro	300,0	" 0,78	234,00
				2.875,70
Utilidades				
Água desionizada	m ³	11,0	Cr\$ 2,50	27,50
Óleo Diesel (p/vapor)	litro	190,0	" 0,40	76,00
Força & Luz	kwh	1839,8	" 0,20	362,00
				465,50
Embalagens e Diversos				
Barricas (cap.útil 20-25 kg)	unid.	25	Cr\$ 4,60	115,00
Sacos Plásticos	unid.	25	" 0,60	15,00
Rótulos com impressão	unid.	25	" 2,00	50,00
Cola	kg	0,250	" 5,00	1,25
Lona para filtro à Vácuo	metro	12,0	" 8,40	100,80
				282,05
			Total p/ 500 kg U	Cr\$ 3.623,25

V.3. UTILIDADES (Cálculo para 500 kg de U puro)

V.3.1. Eletricidade

a) Exaustor das câmaras para DUS e DUA

Pesagem de 725 kg de DUS calcinado e transferência para 36 recipientes de acrílico.

Tempo de operação = 10 minutos cada = 360 min. = 6 horas

Pesagem de 655 kg de DUA seco (~ 500 kg U):

Média de 21 kg/bandeja = $\frac{655}{21} \approx 31$ bandejas

Transferência de 31 bandejas para sacos plásticos e barricas: 30 min. cada bandeja = $31 \times 30 = 930$ minutos = 15,5 horas.

Tempo total de funcionamento do exaustor: $6 + 15,5 = 21,5$ horas

Consumo do exaustor: $220 \text{ V} \times 23 \text{ A} \times \cos \phi 0,85 \times 21,5 = 92,5 \text{ kwh}$

b) Dissolução do DUS

Tempo de funcionamento do motorreductor (Pot. = 1,5 CV) = 25 horas.

Consumo = $220 \times 4,54 \text{ A} \times \cos \phi 0,85 \times 25 = 21,0 \text{ kwh}$

c) Precipitação do DUA

Tempo de funcionamento do motorreductor (Pot. = 1,5 CV) = 20 horas.

Consumo = $220 \times 4,5 \text{ A} \times \cos \phi 0,85 \times 20 = 17,0 \text{ kwh}$

d) Secagem do DUA nas estufas

Potência de cada estufa = 4 KW

Nº de estufas = 2

Nº de horas totais para secagem de 655 kg DUA = 330 horas.

Tempo de permanência ligada/hora = 5'

$5 \times 330 = 1650' = 27,5$ horas.

Tempo para alcançar a $150^\circ = 20$ horas. Total = 47,5 horas

Consumo = $4 \times 47,5 = 190 \text{ kwh}$

e) Bombas dosadoras e de pulsos

Bombas dosadoras = 6

Potência = 0,5 CV

Tempo de funcionamento das bombas = 160 horas.

Consumo: $6 \times 220 \times 1,5 \times \cos \phi 0,85 \times 160 = 269 \text{ kwh}$

f) Bombas p/movimentação de líquidos

Consumo total = 50 kwh.

g) Caldeira, Compressor e Sistema de Vácuo

Consumo do compressor (3 CV) fornecimento de ar durante 160 horas:

$220 \times 8,84 \times \cos \phi 0,85 \times 160 = 236 \text{ kwh}$.

Consumo da bomba do Sistema de Vácuo (bomba de anel de água, 2 estágios).

Motor 5 CV (160 horas).

Bomba da caldeira (1 CV); tempo 160 horas = $220 \times 1,85 \text{ A} \times \cos \phi 0,85 \times 160 = 55,3 \text{ kwh}$.

Consumo total de força em um mês (20 dias)

Exaustor	92,5 Kwh	
Dissolução	21,0 "	
Precipitação DUA	17,0 "	
Estufas	190,0 "	
Bombas dosadoras	269,0 "	
Bombas de Pulso	448,0 "	
Bombas Gerais	50,0 "	
Motor da Caldeira	55,3 "	
Motor do Compressor	236,0 "	
Motor do Sistema Vácuo	434,0 "	
		1.812,8 Kwh.

Custo do Kwh Cr\$ 0,20
 Custo Total de Força = 1812,8 x 0,20 = Cr\$ 362,00

V.4. VAPOR**Dissolução DUS (5 cargas de 150 kg)**

Tempo para aquecimento de 70 a 95°C: 23 minutos

Tempo para manter aquecimento em 95°C em 3 horas de digestão: 136 minutos.

Consumo vapor calculado para o Reator R-101: 38 kg vapor/hora

Portanto em 2 horas 41' = 102 kg vapor.

Precipitação do DUA

Tempo para aquecimento inicial a 60°C de 500 litros de solução a 100 g U/l
 (= 50 kg de U) = 6 minutos. Para 500 kg U = 10 x 6 = 60 min. = 1 hora.

Consumo de vapor calculado para o reator R-102 = 56,5 kg vapor/hora

Aquecimento das FA e FO na coluna de Reextração

Consumo de vapor calculado p/os trocadores de calor TH-2 e TH-3:

TH-2 (FO) = 2,5 kg vapor/hora

TH-3 (FA) = 6,0 kg vapor/hora

8,5

Consumo = 8,5 x 160 horas = 1360 kg vapor

Consumo total de vapor

Dissolução	102 kg
Precipitação DUA	56,5 kg
Trocadores TH-2/3	<u>1.360,0 kg</u>
	1.518,5 kg vapor

Custo de Óleo Diesel

Consumo de óleo na caldeira = 125 ml/kg vapor

1.518,5 x 0,125 = 190 litros de óleo

Custo por litro = Cr\$ 0,40 Total = 190 x 0,40 = Cr\$ 76,00

V.5. Água Desionizada

Dissolução do DUS	673 litros
Coluna de Lavagem (84 horas)	437 "
Coluna de Reextração (84 horas)	5.140 "
Lavagem do precipitado (DUA) (10 lavagens)	2.500 "
Preparação da solução de Carbonato	400 "
Preparação da solução de HNO ₃ - 1 M	400 "
Acerto da solução de alimentação	
(inclusive a dissolução do sulfato de sódio)	550 "
Diversos	900 "
	11.000 litros

Custo da água desionizada

Despesas em reagente Cr\$ 0,0025/litro
Consumo = 11 m³ = 11.000 litros x 0,0025 = Cr\$ 27,50

V.5.1. Custo total em material para produção de 4.168 kg de DUA (= 3.200 kg U puro)

Despesas com a purificação de 500 kg de U conforme a tabela nº XIX ., Cr\$ 3.623,25
Despesas com a purificação de 3200 kg de U = $\frac{3200 \times 3.623,25}{500} = \text{Cr\$ } 23.188,80$

V.5.2. Mão-de-Obra

Durante o ano de 1971, foram produzidos na Usina Piloto 4.168,00 kg de Diuranato de Amônio Puro. O pessoal incumbido dessa produção foi o seguinte:

- 1 Engenheiro Químico
- 1 Técnico Químico
- *1 Encarregado de manutenção hidráulica
- *1 Eletricista
- 2 Operadores
- 2 Serventes

(*) - Também exercendo funções de operadores

Calculando o custo/hora da mão-de-obra pelos valores de Eng^o Cr\$ 20,00, técnico nível médio Cr\$ 10,00 e servente Cr\$ 5,00 teremos, considerando 240 horas/mês:

1 Eng^o (1 x 20 x 240) = 4.800,00
5 Técnicos (5 x 10 x 240) = 12.000,00
2 Serventes (2 x 5 x 240) = 2.400,00

Total de mão de obra Cr\$.19.200,00

V.5.3. Despesas de Manutenção

Foi feito um levantamento das despesas ocorridas durante o ano de 1971, e a quantia apurada foi de Cr\$ 10.119,00 e refere-se a: Aventais, galochas, luvas, máscaras, graxas, óleos, material de limpeza, material elétrico de reposição, material de desenho, tintas, acessórios, artigos de higiene, termômetros, recondicionamento de estufas, etc., necessários à manutenção do equipamento e operação da Usina.

V.5.4. Balanço de Custo

Podemos, então, fazer um levantamento das despesas totais incidentes sobre os 4.168 kg de DUA produzidos durante o ano de 1971.

Consumo de material (conforme tabela XIX)	23.188,80
Mão-de-Obra	19.200,00
Despesas com Manutenção	10.119,00
	Cr\$ 52.507,80

$$\text{kg DUA} = \frac{52.507,80}{4.168} = \text{Cr\$ } 12,60$$

$$\text{Relação DUA/U} \cong 1,3$$

$$\therefore 4.168,00 \text{ kg DUA} = \frac{4.168}{1,3} = 3.200 \text{ kg U}$$

donde o custo por kg de urânio purificado, transformado de DUS a DUA puro, =

$$\frac{52.507,80}{3.200} \cong \text{Cr\$ } 16,40/\text{kg U puro}$$

$$\sim \text{Cr\$ } 16,40 / \text{kg de Urânio puro}$$

ou

$$\sim \text{Cr\$ } 14,00 / \text{kg de U}_3\text{O}_8$$

V.5.5. Considerações Gerais sobre os custos

O custo da refinação do urânio a grau nuclear não é diretamente proporcional à produção, o que, aliás, sucede com a maior parte das indústrias. A linearidade só existe na matéria-prima e, mesmo assim, dentro de certos limites. Quanto à mão-de-obra, num estudo publicado sobre o assunto, P. Vertés⁽⁶²⁾, do C.E.A. francês informa (em 1964) que a Usina de Bouchet (França) enquanto mantinha 200 pessoas para produzir cerca de 500 toneladas/ano de urânio, a Usina de Weldon Spring (USA) para produzir 12.000 toneladas/ano, portanto 24 vezes mais, só empregava 650 funcionários, isto é, 3,25 vezes mais pessoas para uma produção 24 vezes maior⁷ Harrington e Ruehle⁽⁶⁾ estudando custos da produção americana, avaliam as despesas diretas de fabricação (transformação do DUS a UO₂, sem passar pelo DUA), em US\$ 0,28/kg de U, para uma produção anual de 5000 toneladas (preço de 1959). Esse é um dos mais baixos custos de que se tem notícia. Entretanto, não devemos nos esquecer que as Usinas americanas utilizam o processo de transformação direta do nitrato de urânio para UO₃, recuperando o ácido nítrico. Devido a este detalhe, e pelo fato de não consumir NH₃ e ainda devido a maior produção

(10 vezes maior) o custo do urânio de fabricação americana é de cerca de 4 vezes mais baixo do que a da francesa, que adota a linha do DUA.

O cálculo de custo convencional, tal como preconizado por Peters⁽⁶¹⁾ está fora de cogitação. As condições econômicas de uma piloto que se beneficia dos laboratórios do DEQ, da sua administração e da entrega do concentrado pela APM, se afastam dos princípios que regem os cálculos de custo de um empreendimento industrial.

Não dispomos de elementos para comparação de preços com o mercado internacional. O Canadá e a França são os países que produzem o DUA por processos semelhantes ao do IEA e que poderiam servir como referência. Infelizmente, desconhecemos seus custos. A USAEC cotou oficialmente o preço da transformação do U_3O_8 do concentrado (yellow cake) a UF_6 , em US\$ 2,70⁽⁷⁰⁾. Como se trata de produto final diferente e processo também diferente, as condições não são comparáveis aos estudos aqui relatados.

VI. Controles Analíticos

A purificação do urânio para fins nucleares, qualquer que seja o método empregado, envolve problemas analíticos, em alguns casos bastante complexos, considerando-se que, nas fases finais dos processos, algumas impurezas estão presentes em frações de ppm. Tal é o caso dos lantanídeos por exemplo (mostrados na Tab. XVI) os quais, dos 12 elementos pesquisados, todos se situam abaixo de 0,34 ppm. Aliás, isso exigiu estudo de métodos especiais, desenvolvidos no campo da espectrografia de emissão ⁽⁶⁰⁾.

No caso da purificação pelo processo de extração com solvente por colunas pulsadas, o controle analítico acompanha o processo desde o concentrado até a fase final de precipitação do DUA.

Informamos a seguir, com comentários, sobre a tomada de amostras no transcurso do processo:

Setor I - Dissolução do Concentrado

a) - Amostra do concentrado (DUS)

Análise

% de U e de impurezas.

Se o concentrado tiver sempre a mesma procedência, a análise do concentrado pode ser feita em períodos longos de tempo, porque a composição pouco variará.

b) - Nitrato de Urânio durante a digestão nítrica

Tipo de Análise: acidez livre

A fim de flocular a sílica solubilizada, a acidez da digestão deve ser mantida em 2,00 N em Ácido Nítrico (II.1.4.). Em face da alta temperatura usada nesta operação (95°C), é conveniente fazer o controle cada hora, ajustando-se a acidez livre sempre em 2 N.

c) - **Nitrato de urânio filtrado, após a digestão**

Tipo de Análise: Concentração de U (em g/l) e acidez

Esta análise permite ao operador preparar a solução final a ser enviada ao setor das colunas pulsadas, para purificação, de acordo com as especificações da programação.

d) - **Nitrato de urânio, após o acerto final (tanque V-108)**

Tipo de Análise: Concentração de U (em g/l) e acidez

Sendo este o material de partida a ser purificado nas colunas, deve conter exatamente a concentração de urânio prevista para a operação de extração, com uma variação de 1 - 2%. A acidez livre será fixada em 1,00 N em HNO_3 com $\pm 0,02$ N.

Setor II - Purificação por Colunas Pulsadas

Coluna CE-111 - Extração

Tipo de Análises: Concentração de U na FA (mg/l)
Concentração de U na FC (g/l)
Acidez nas duas fases.

Coluna CL-114 - Lavagem

Tipo de Análises: Concentração de U na FA de saída (g/l)
Concentração de U na FC de saída (g/l)
Acidez nas duas fases

Coluna CR-118 - Reextração

Tipo de Análises: Concentração de U na FA de saída (urânio puro $\cong 100$ g/l)
Concentração de U na FO de saída (mg/l) e % de TBP na mistura
Acidez nas duas fases.

Obs.: A tomada de amostras deverá ser feita: as FA pelos decantadores laterais móveis que recebem solução do fundo das colunas; as FO, pelas torneiras laterais dos decantadores superiores das colunas.

Setor III - Precipitação do DUA (descontínuo)

Concentração de Urânio no tanque V-119 (g U/l)
Antes da precipitação: pH da solução
Durante a precipitação: Controle de pH

Cortar a operação em pH 4 - 4,5 quando o material se destinar à preparação do UF_4 e cortar em 7 - 7,2 para obtenção do UO_2 .

(Estes controles de pH são automáticos, reguláveis pelo instrumento do painel).

Depois da precipitação - (DUA Seco)

Controle analítico pela secção de Espectrografia

Controle analítico (impurezas inclusive de TR)⁽⁶⁰⁾

Pelo Laboratório Analítico: teor de U/DUA (%) U_3O_8 /DUA (%) - densidades: solta e batida; e dos elementos Th, B e Cd.

Obs.:

- 1) - Quando se necessita de uma análise rápida da concentração de U, cuja precisão não necessite ir além da 1a. ou 2a. casa decimal, ela é feita pela sala de contagem do DEQ, usando o método de Determinação Radiométrica do urânio por espectrometria de raios gama⁽⁴⁰⁾. É medida a altura do fotopico do ^{235}U (183 Kev) e comparada com as medidas de soluções padrões. Este método também permite controlar a presença de tório nas soluções de urânio, purificadas ou não.
- 2) - Para soluções de urânio diluídas (entre 40 a 500 mg U/l) as análises são feitas por polarografias. Para concentrações ainda mais baixas, como no caso do filtrado do DUA, a determinação do urânio é feita pelo método fluorimétrico.
- 3) - Tendo o Boro uma particular importância no produto final (DUA), ele é cuidadosamente investigado em cada partida de DUA preparado pela Usina Piloto e por dois métodos diferentes: análises semi-quantitativas por espectrografia de emissão e determinação espectrofotométrica⁽⁶⁵⁾.
- 4) - Micro quantidades de outros elementos tais como Na, Ca, Mg, Sr, Mn, Cu, Cd e Ag, também podem ser detectadas pelo método de espectrofotometria de absorção atômica, cujas técnicas foram desenvolvidas por pesquisadores do DEQ^(63, 64).

Acabamos de descrever, em resumo, a parte rotineira do controle analítico necessário ao funcionamento de uma refinaria de urânio. Como vimos, o apoio analítico é indispensável e valioso, e permite um acompanhamento "pari-passu" do desenvolvimento do processo em todas as suas fases.

VII. Conclusão e Comentários

Fazendo-se um balanço nos dois anos de funcionamento desta Usina Piloto, podemos concluir que ela atingiu seus objetivos, claramente, enunciados no item 1.2. e sub-índices de 1 a 4 deste Relatório.

Até o dia 3 de maio de 1972, a Usina havia produzido cerca de 10.016 kg de DUA de alta pureza, no decorrer dos quais a tecnologia da extração de urânio por colunas pulsadas de placas perfuradas foi posta em prática, a saber:

- a) - Foi estudada a dissolução do concentrado de urânio (yellow cake) com ácido nítrico concentrado e DUS calcinado como a melhor forma de ser utilizado o concentrado da APM. Aliás, não foram usados concentrados de outra procedência.

- b) - Foram preparadas soluções estáveis, clarificadas, em condições de serem purificadas, com acidez 1 N e adição de íons SO_4 em 20% sobre o U presente.
- c) - As concentrações em urânio, das soluções do item b, também foram investigadas e conseguiu-se usar em operações de extração, soluções até 320 g U/l. Foi confirmado o fato de que o aumento de concentração de U na solução tornava mais crítica a relação de volumes $V^{o'g}/V^{aq}$ na extração, razão pela qual foi baixada a concentração para usos normais de operação em 300 g U/l, para maior flexibilidade nas operações de extração e reextração.
- d) - Foi confirmado o dimensionamento das colunas pulsadas para a extração de 7,5 kg U/hora.
- e) - Comprovou-se, na etapa de lavagem, a possibilidade de se usar só água desmineralizada como lavagem, em substituição às soluções compostas de nitrato de urânio puro com nitrato de amônio PA, muito mais dispendiosas.
- f) - Também se concluíram os estudos e experiências com referência à reextração do urânio das suas soluções orgânicas por água desmineralizada em temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, até 60°C. Pelos resultados obtidos, adotou-se o tipo de reextração a quente.
- g) - Sob o aspecto da tecnologia das colunas pulsadas foram assimilados muitos conhecimentos, confirmados pela prática, principalmente quanto ao valor do "af" ótimo em cada fase da operação. Verificou-se, por exemplo, que os "af" menores (entre 2 - 3) produziam melhores extrações e reextração com menos formação de emulsões estáveis no interior das colunas. E que "af" entre 4 e 4,5 se prestavam melhor para a etapa de lavagem.
- h) - Foram comparadas as operações em FO e FA contínuas e viabilidade e condições em que deve e pode operar cada uma dessas fases.
- i) - Sob o aspecto da tecnologia da extração por solvente, foi possível comprovar o uso correto e os limites mínimos de tolerância da equação (3) que realmente rege o princípio da extração e reextração do urânio em colunas pulsadas.

Nesta equação sabemos que $E_n^U = 1$ quando $\underline{n} \equiv \infty$ (nº de estágios). Ora, como na prática o nº de estágios, na extração, $\underline{n} = 4$ (estágios teóricos) e na reextração $n = 6$, por razões de ordem técnica, conclui-se que, tanto na extração como na reextração é impossível eliminar o urânio residual da FA e FO, respectivamente, o que foi plenamente comprovado na prática.

- j) - Quanto ao uso da mistura orgânica TBP-Varsol, é possível que o varsol possa ser substituído, talvez com vantagem, pelo querosene, e sem nenhum tratamento prévio, e que, provavelmente, com menor concentração de TBP na mistura (cerca de 30 - 33,5%), seria possível conseguir, na reextração, relações de FA/FO = 1, com maior rendimento em urânio. Usando-se TBP-Varsol chegou-se a obter concentrações até 110 g U/l (op. 39, Tabela XV), na FA operando-se a coluna de

reextração com $V^{aq}/V^{org} = 1,10$. Como a coluna estava operando no limite da tolerância, com risco de inversão de fase por equivalência de densidades entre as fases (a inversão ocorreu na operação nº 48 em que $V^{aq}/V^{org} = 1$), resolveu-se, por segurança, retornar à relação de 1 : 1,15 a qual vinha sendo mantida em operações de rotina. Com esta relação não se pode obter mais que 100 g U/l na FA, de acordo com as equações 9 a 12, a quente.

- k) - Um detalhe de importância fundamental na tecnologia da purificação do urânio e que foi plenamente confirmado, é o fato de se operar a coluna de extração com a FO de saída próximo ao seu ponto de saturação para a descontaminação de impurezas, principalmente do tório e terras raras. Essa técnica não é tão simples, porque coloca o pesquisador entre duas alternativas: perder o urânio pela FA de saída ou chegar a um fator de descontaminação de Th + TR inexpressivo, sem nenhum sentido prático. A operação deve ser conduzida dentro destes dois limites, o que requer prática e certo grau de precisão no manejo de vazões de alimentação das colunas e o conhecimento das tolerâncias permitidas pela equação (3).

Então, qual será o valor > 1 capaz de satisfazer os requisitos necessários a um equilíbrio da FO em torno de 135 g U/l?

Esta resposta é dada:

- Pelo conhecimento, em profundidade, que o especialista tiver do equipamento de extração à sua disposição.
- Pelo grau e limites de precisão em que se opera esse equipamento.
- Pelo tipo de instrumental disponível para medição de vazões.
- Pela precisão das análises em concentração de urânio das soluções de alimentação da coluna, fornecidas pelo laboratório analítico.

Como vimos, os 3 primeiros itens exigem vivência do técnico junto ao equipamento, para que ele possa tirar rendimento do material e sabê-lo usar.

Precipitação do DUA

Também foi possível firmar doutrina sobre a precipitação do DUA pelo borbulhamento do gás NH_3 em processo industrial e determinar bem as condições de precipitação e filtrabilidade. Durante dois anos estudaram-se essas condições e os resultados foram repetitivos. As densidades do pó mantiveram-se uniformes (dentro de uma estreita faixa) bem como as porcentagens de U_3O_8 .

Estudaram-se, também, as condições de precipitação contínua, em função do tempo de residência da reação com um reator adequado a esse tipo de operação, que funcionou bem. As operações foram conduzidas por comando automático de pH (pois este era o parâmetro crítico) que acionava a válvula de admissão de NH_3 . Em pH = 4 - 4,5 o DUA obtido foi bom. Filtrabilidade excelente. Apresentou maior densidade, mas suas características não o indicam para uso na preparação de UF_4 .

Tratamento da FO de Saída da Coluna de Reextração

Esta operação não é conhecida como convencional, como não o são algumas das operações introduzidas na tecnologia da extração de urânio da Usina Piloto do IEA.

Algumas Usinas usam recircular a FO de saída da coluna de reextração até que a concentração de U chegue a 2,5 g/l e, então, fazem o tratamento para eliminar o urânio residual e os produtos de degradação. Mas isso implica em se retirar toda a FO do sistema e substituí-la por outra.

A solução adotada na piloto do IEA parece ser mais cômoda e econômica. O tratamento da FO é feito continuamente, no exato momento em que ela sai da coluna de reextração, como descrito em II.7.

Há dois anos que este equipamento funciona dessa forma, com bons resultados.

Continuidade de Produção

O processo apresentou boas condições dinâmicas, isto é, com características industriais evoluídas. A intervenção manual só se fez presente:

- a) - Na pesagem do concentrado
- b) - Na pesagem do DUA seco
- c) - Na retirada do precipitado (DUA) do filtro descontínuo a vácuo para as bandejas e a colocação destas nas estufas.

A entrada em serviço de um filtro contínuo "Vernay", cuja importação da França está sendo providenciada, eliminará o estrangulamento provocado pela filtração descontínua com operações manuais.

A aquisição de um forno de esteira (já providenciada) também resolverá o problema da secagem em estufas, que será feito à razão de 5 - 10 kg/hora, em contínuo (DUA).

As demais operações não tem intervenção manual. São operadas semi ou automaticamente.

As colunas, desde que as bombas dosadoras forneçam a respectiva alimentação, funcionam continuamente. Entretanto, estas bombas têm apresentado algumas falhas e exigem o uso de soluções bem clarificadas. Caso contrário, surgirão problemas nas válvulas esféricas de admissão ou recalque.

Custo

Já vimos (V.8.) que o custo da transformação do DUS para DUA acusou cerca de Cr\$ 12,50/kg DUA (~ Cr\$ 11,65 kg/U₃O₈ ou Cr\$ 16,30/kg de U). Esse é apenas um valor informativo, levantado pelo custo em mão-de-obra, matérias-primas (Reagentes), utilidades e manutenção.

Segundo Max. S. Peters⁽⁶¹⁾, o custo de matérias-primas em uma indústria química representa de 10 a 50% do custo total do produto. Admitindo-se a maior % (50%), então o nosso DUA em produção normal planejada, industrial, deveria custar $\text{Cr\$ } 22.852,80 \times 2 = 47.705,60$, pois os outros $\text{Cr\$ } 22.852,80$ representariam as demais despesas incidentes sobre o produto, e o custo estimado seria $\frac{45.705,60}{4168} \cong \text{Cr\$ } 10,96/\text{kg DUA}$ ou $\frac{45.705,60}{3.200} = \text{Cr\$ } 14,28/\text{kg U}$.

Isso representa um cálculo como estimativa, porque o custo ainda variará em função da quantidade produzida conforme foi mostrado em V.9.

Formação de Técnicos

Uma das maiores vantagens, talvez, da implantação da Usina Piloto de Purificação de Urânio por Colunas Pulsadas no IEA foi a oportunidade de se estudar a possibilidade de se produzir urânio puro utilizando tecnologia e mão-de-obra nacionais.

Assim, alguns especialistas do DEQ tiveram que se preparar para enfrentar problemas analíticos em setores especializados da química do urânio, e nos Setores da Espectrografia de emissão, Espectrometria de absorção atômica, Espectrometria de raios gama, etc. (Publ. IEA N^o 242⁽⁶⁵⁾, 217⁽⁶⁶⁾, 246⁽⁶⁷⁾ e 249⁽⁴⁵⁾). Também surgiram trabalhos apresentados em Congressos, (Ref. 60, 63 e 64) e Teses de dissertação de Mestrado, (Ref. 61 e 68).

Vemos, então, que o empreendimento utiliza uma ampla faixa de especialistas e que, com o correr do tempo tende a aumentar.

Como se sabe, o IEA está em fase de montagem de uma piloto para produção de UF_4 . Este é um passo intermediário para obtenção do UF_6 com vistas à separação isotópica do ^{235}U . Serão, portanto, novos e mais técnicos a se especializarem neste campo, tudo em decorrência da Piloto de Colunas Pulsadas de Purificação de Urânio que ora se relata.

A formação de equipes; de técnicos; a pesquisa sobre o empreendimento; a busca de uma tecnologia nacional, esses são os maiores benefícios que esta planta piloto poderia proporcionar ao IEA.

VIII. Agradecimentos

Ao Sr. Diretor Superintendente do I.E.A., Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, os nossos agradecimentos pela oportunidade que nos deu de realizar este empreendimento e pelo total apoio recebido.

Aos Srs. Dr. P. Krumholz e Dr. K.J. Bril as nossas homenagens pelo relevante trabalho realizado anteriormente neste campo, com base no qual foi desenvolvida a realização desta unidade piloto.

À Administração da Produção da Monazita, pela colaboração no estudo da calcinação do concentrado e presteza nos fornecimentos da matéria-prima de sua fabricação.

Ao Sr. Dr. Alcídio Abrão, Diretor do Departamento de Engenharia Química, pelo assessoramento claro e positivo que sempre nos prestou, principalmente no setor da química do urânio do qual é profundo conhecedor, e na revisão do presente relatório.

De uma certa forma, a Usina Piloto de Purificação de Urânio por Colunas Pulsadas está integrada a todo DEQ, sendo que muitos setores gravitam em torno dela. Quase todos, portanto, de uma forma ou de outra, colaboraram (e ainda colaboram) dando sua contribuição para o bom desempenho da unidade piloto. Na impossibilidade, porém, de citação nominal, estendemos a todos os componentes da DEQ os nossos agradecimentos pela cooperação prestada, direta ou indiretamente. Entretanto, temos que reconhecer que alguns elementos, mais que outros, deram sua colaboração e é com prazer que desejamos aqui dirigir a esses dedicados companheiros os nossos agradecimentos. Estão nesse caso:

A equipe de engenheiros: Eng^o J. Adroaldo de Araújo, Adelino Cussiol Filho e José Messano. Auxiliares Técnicos-Operadores: Amado Tobias de Andrade, Fuad de Souza Cury, João Calvanese e Oswaldo Luiz Martins que nos acompanharam desde a montagem da Usina, até as jornadas de 24 horas contínuas para determinar o ponto de equilíbrio das colunas pulsadas e outras operações de real importância.

No setor analítico, agradecemos à Dra. Ludmila Federgrün e seus colaboradores pelo trabalho desenvolvido com o controle analítico da usina, extensivo aos setores de polarografia, espectrofotometria, fluorimetria e espectroscopia de absorção atômica.

Na Espectrografia de emissão, agradecimentos à Sra. Alzira Lourenço Deppe, Químico A.R. Lordello, Eng^o R. Friedmann e toda a equipe, pelos excelentes resultados conseguidos nas análises semi-quantitativas e ao Sr. Lordello, em particular, pelo trabalho analítico das terras raras no DUA produzido na Usina, e apresentado em sua Dissertação de Mestrado.

Ao setor analítico de espectrometria de raios gama (Sala de Contagem) nas pessoas de D. Harko T. Matsuda, D. Eliza K. Tomida e sua equipe pela presteza e exatidão dos resultados nas análises solicitadas.

À D. Augusta V. da Silva pelo valioso auxílio nas múltiplas transcrições datilografadas deste relatório.

Ao Sr. Lauro Nakagami pela execução dos excelentes desenhos ilustrativos deste relatório.

IX. BIBLIOGRAFIA

- 1) - Lima, F.W. e Abrão, A. - "Produção de Compostos de Urânio Atomic. Puros no IEA" - Publ. IEA Nº 42 - 1961.
- 2) - Abrão, A e França Jr., J.M. - "Usina Piloto de Purificação de U por Troca-Iônica em funcionamento no IEA" - Publ. IEA Nº 219 - 1970.
- 3) - Bril, K.J. - "Usina Piloto de Urânio Nuclearmente Puro" - IEA 1964.
- 4) - Bril, K.J. e Krumholz, P. - "Production of Nuclearly Pure Uranium Study on the Descontamination of U from Th and Rare Earths by extraction with Tributylphosphate". Inter-Am. Symp. Peaceful Appl. Nucl. Energy - 3rd, Rio de Janeiro, 1960.
- 5) - Hahn, H.T. - "The Mechanism of Uranium Extract, by Tributylphosphate". U.S. AEC Hanford Reports-HW-32626-July - 1954.
- 6) - Harrington, C.D. - Ruehle, A.E. - "Uranium Production Technology". Ed. P. Van Nostrand Co. Inc. - 1959.
- 7) - Blanvillain, M. - "Le Raffinage de L'Uranium à l'Usine de Malvesi". (Bulletin d'Inf. Scient. et Technique - Jan-Maio 1964).
- 8) - Burges, J.C. e N. Jardine, J. Mc. - "Canadian Refining Praticce in the Production of Uranium Triox. by solv. Extract. with TBP". Inter. Conf. Peaceful uses of Atomic Energy - 2 th. U.N. vol. 4 - Geneve - 1958.
- 9) - Gelin, R. Mogard, H. and Nelson (Aktiebolaget Atomo - energi, Stock., Suécia). "Refining of Uranium conc. and Product. of Uranium Oxide an Metal" - Inter. Conf. Peaceful uses At. Energy - 2º U.N. Geneve - 1958.
- 10) - Page, H. Shortis, L. P. and Dukes, J.A. - "Transations of the Instit. of Chemical". The Chem. Eng. Nº 150 - Agosto 1960, pg. 184.
- 11) - Coddling, J.M., Haas Jr., W.O., and Heumann, F.K. - "Tributyl-Phosphate-Hydrocarbon System". (Knoll Atomic Power Lab. Schenect., N.Y.) Publ. in. Ind. Eng. Chem - vol. 50 - Jan. Mar. 1958.
- 12) - Bril, K.J. e Costa, E.C. - "Technology of Pulsed Sieve-Plate Extr. Col.". Publ. IEA Nº 77 - São Paulo - Novembro 1964.
- 13) - Bril, K.J. - (Relatório de Viagem) - IEA - 1963.
- 14) - Bril, K.J., e Krumholz, P. - "Um processo industrial de Produção de Urânio Nuclearmente Puro". LPÓ - 9 - (1960).
- 15) - Conaway, J E., and Jealous, A.C. - "Solvent Extraction-Pulse Wave Studies and Pulse Generator Development - USAEC Report CF - 51-12.32 ORNL - 1951".

- 16) - Richards, R.B., Cooper, V.R. and Groot, C. - "Design Considerations for a Pulse Column System HW 20305 - 1956".
- 17) - Hueston, F.H. - "Canadian Journal of Chem. Eng." - Fevereiro - 1960 - pg. 29-32.
- 18) - Ellison, C.V. - "Study of half-inch pulse column with a TBP (ORNL 912 - USAEC-May, 21 - 1951)
- 19) - Hanson, Carl - University of Bradford UK. "Chemical Eng. Vol. 75 Nº18 - August 26-1968".
- 20) - HUTTE - Manual do Eng^o Químico - 1948 - B. Aires - pg. 454.
- 21) - Krumholz, P. e Brit, K.J. - "Prod. de Tório Nuclearmente Puro" - 3^o Simp. Interamer. - R. Janeiro 1960.
- 22) - Moore, Robert. Lee - "The Mechanism of Extract. of Uran. by TBP" AECD - 3196.
- 23) - Blake, C.A. - "Spectrophometric Investigation of the Uranyl Fluoride Complex" - USAEC Rep. AECD-3212 - ORNL - May 2 - 1951.
- 24) - Ahrlund, S., e Larson, R. - "The Complexity of Uranyl Fluoride" - Chem. Scand. 8,354-355 (1954).
- 25) - Baes, C.F. - "A Spectrophotometry Investig. of Uranyl Phosph. Complex, Formation in Perchloric Acid. Sol." - J. Phys. Chem. - 60,878-883 (1965).
- 26) - Behmoiras, J., Brit, K.J. e Krumholz, P. - "Produção de U Nuclearmente Puro III. Um estudo experimental do comportamento e da eficiência das colunas Pulsadas". Trab. Subm. ao 3^o Simp. Interamer. do Rio de Janeiro - 1960.
- 27) - Behmoiras, J., Brit, K.J. e Krumholz, P. - "Ind. Eng. Chem." - Vol. 1, Nº 1, pg. 64 (1962).
- 28) - Alders, L. - "Liq-Liq-Extraction" - Elsevier Publ. Co - 1951.
- 29) - Treybal, R.E. - "Liq-Extraction" - First Ed. Mc.Graw-Hill Book 1951.
- 30) - Cabe, Mc and Smith - "Unit Operat. of Chemical Eng." - pg. 601 - Kogakusha Co. Ltd. Tokio.
- 31) - Thayer, Harold. E. - "The Newest United States Uranium Processing Plant" - Inter conf. Peaceful uses of At. Energy - 2 th. U.N. Vol. 4 - Geneve - 1958.
- 32) - França Jr., J.M. e Messano, J. - "Dimensionamento de colunas pulsadas na Purificação de U p/fins nucleares" (em preparação).
- 33) - Brit, K.J. e Camargo, N.U. - "Sobre a estabilização de diluentes orgânicos usado no proc. de extração de Th e U com TBP". LPO-3 - 1959.

- 34) - Weech, M.E., P'Pool, R.S. and MacQueen, D.K. - "Interim. Report on the Development. of an air pulser for pulse col. applic." - IDO-14559 - USAEC - 1961.
- 35) - Witte, R.de - "The Eurochemic Pulse Cols. for Counter. Curv. Liq.Liq.Extr." Atompraxis , vol. 12 pg. 42, 1966.
- 36) - Wirths, G. and Ziehl, L. (Usina Degussa-Alemanha) - "Special Probl. Connect. with Prod. of Uranium Metal and Uranium Comp." - 2th U.N. Intern. Conf. on the Peaceful uses of At. Energy. Gênova, 1958-vol. 4, pg. 16. P/1001.
- 37) - Perry's Chemical Engineers Handbook 3rd edition, McGraw-Hill Book Co., N.Y. 1950.
- 38) - "Journées de la Pureté Nucléaire" - Paris, Mar - 1963 - (2 vols.).
- 39) - Krumholz, P., Bril, K.J., Camargo, N.U. - "Prod. de Ox. de Tório Nuclearmente Puro" - PO - 1 (1959) - S.Paulo.
- 40) - Abrão, A. e Tamura, Harko - "Rotine Radiometric Determination of Uranium by Gamma-Ray Spectrometry" - Publ. IEA N^o 170 - Aug. 1968.
- 41) - Durantet, J., et als. - "A Study of Pulsed Cols. in Solv. Extr." (France) - Proceeding of the 2nd UN Interm. Conf. on the Peaceful of Atomic Energy" - Geneve-1-13-9-1958.vol. 17, pg. 180.
- 42) - Geier, R.G. (Hanford Atomic Prods. Op. - G.E.Co-Richelard) - "Improved Pulsed Extraction Column Cartridges". 2nd UN. Interm. Conf. on the Peaceful of Atomic Energy - Geneve - 1-13-9-1958. vol. 17, pg. 192.
- 43) - Irish, Eir. and Reas, W.H. (Hanford Atomic Prod. Op.) - "The Process Purex-Symp. on the Reprocess of irradiated Fuels". Bruxela-Belg. May-20-25-1957-TID-7534. pg. 83.
- 44) - Geier, R.G. - (Hanford Atomic Prod. Op.) - "Application of the Pulse Column to the Purex-Process". Symp. on the Reprocess, of irradi. Fuelds-Bruxelas-Belg. May-20-25. 1957-TID-7534, pg. 107.
- 45) - França Jr., J.M. - "Estudo comparativo entre os rendimentos dos proc. de purificação de U por troca-iônica e extração por solvente em colunas pulsadas na precipitação do U Nuclearmente Puro" - Publ. IEA N^o 249 - 1971.
- 46) - Richardson, G.L. and Platt, A.M. - "The Design and operat. of Industr. Scale Pulse Col. for Purex Service". Progr. in Nucl. Energy Technology, Engineering and Safety-Vol. 4, pg. 279-307.
- 47) - Smoot, L.D., Mar, B.W. and Babl, A.L. - "Flooding characteristics and Separation Effic. of Pulsed Sieve Plate Extraction cols". Indust. Eng. Chem. - vol. 51 - Julho/setembro 1959, pg. 1005.
- 48) - Swift, W.H. - "(U.S.A.E.C. - Rept. HW-33953-1954).

- 49) - Vian, A., Ocon, J. - "Elem. de Eng. Quím. - Op. Básicas - Ed. Aguilar-1957 - (Madrid).
- 50) - Cooper, V.R. and Walling, M.T. - "2nd UN Intern. Conf. on the Peaceful of Atomic Energy-Geneve-1958, vol. 17".
- 51) - Lister, B.A. and Gillies, G.M. - "The Convers-of Ur. Nitr. to Ur. Diox. and to Ur. Tetrafluoride - Prog. in Nucl. Energy Series III - Proc. Chemistry 1-2,19 (1956).
- 52) - Harrington, C.D. and Ruehle, A.E. - "Prep. and Propr. af Ur. Diox. Powder-Chem. Eng. Progr. 54,65 (1958)".
- 53) - Yatabe, E. e Watson, L.C. - "Continuous Precip. of Amon. Diuranato-CRCE 716. (part II) 1958"
- 54) - Runnals, O.J.C. - "UO₂ Fabr. and Propr." - Nucleonics 17, 104 (1959).
- 55) - Watson, L.C. - "Prod. of UO₂ for Ceramic Fuels". TID 7546, 384 (1957).
- 56) - Delange, M. e Gueniot, M. - "Obtent, et Maint de la Puret  Nucléaire dans L'Industr. de l'Uran". Atas do Congr. "Journées de la Puret  Nucl aires" - Paris 7 - 8 março 1963.
- 57) - Bourns, W.T. and Watson, L.C. - "Prep. of Ur. Dioxide for use ceram fuels. Batch precip. of amon. diuran.". CRCE-716 - (part. I) 1958.
- 58) - Brill, S. - " oxidos Cerâmicos" Selecta Ch mica 20, 19-88 (1961).
- 59) - Haydt, H.M. e col. - "Sintering of Uranium Dioxide: Infl. of the charact. of the powders". An Interam. Approach for the Seventies Materials Technology-I - 2nd Interam. Conf. on Mat. Technol. - México City - 1970.
- 60) - Lordello, A.R. - Disserta o de Mestrado - Univ. de São Paulo, Instituto de Química. "Determina o Espectroqu mica dos Elementos Lantanídeos em compostos de urânio, via separa o cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico" - 1970.
- 61) - Peters, Max. S. - "Plant Design and Economics for Chemical Engineers" - Ed. McGraw Hill Book Co. - 1958.
- 62) - Vert s, P. - Bulletin D'Inform. Scientifiques et Techniques" - N  80 - Fev. 1964 - CEA. (França).
- 63) - Abrão, A. Pedri, E. e Moraes, S. - "Determina o de Metais Alcalinos e alcalino-terrosos e Manganês em compostos de U por Espectrofotometria de Absor o Atômica". XXI Reunião anual da SBPC - P. Alegre, julho 1969.
- 64) - Abrão, A. Moraes, S., Pedri, E. - "Determina o de Microquantidades de Cd, Cu e Ag em U de elevada pureza, por Espectrofotometria de Absor o Atômica". XXI Reunião anual da SBPC - P. Alegre, julho 1969.

- 65) - Federgrün, L. e Abrão, A. - "Determinação Espectrofotométrica Direta do Urânio na Fase Orgânica Fosfato de n-Tributil-Nitrato de Uranilo. Publ. IEA Nº 242 - 1971.
- 66) - Abrão, A. - "Chromatographic Separation and Conc. of Thorium and Rare Earths from Uranium Using alumina-Hydrofluoride Acid. Preparation of Carrier-free radiothorium and contribution to the fission rare earths". Publ. IEA Nº 217. 1970.
- 67) - Deppe, A.L. e Lordello, A.R. - "Análise Espectrográfica semiquantitativa de impurezas correntes em compostos de Urânio". Publ. IEA Nº 246 - 1971.
- 68) - Araújo, J.A. - "Estudo da Precip. Contínua de DUA p/ Produção de UO₂ Cerâmico". Dissertação de Mestrado - Univ. São Paulo - Escola Politécnica - 1972.
- 69) - Foust, Alan S. - "Principles of Unit Op.". John Wiley & Sons, Inc. 1960 (pg. 28).
- 70) - Colby, L.J., Dahlberg, R.C. and Jaye, S. - "HTGR fuel and fuel cycles" - GA 10233 May, 1971 - (pg. 20).
- 71) - Cordfunke, E.H.P. - "The Chemistry of Uranium" - 1969. (Book of ASTM Standard, Part 7 - 1965, pg. 774).

ÍNDICE

Resumo	pg.	
I-	Introdução	1
I-1.	Processos de Purificação de Urânio	3
I-2.	Objetivos da Usina Piloto	6
I-3.	Motivos principais da escolha da purificação por colunas pulsadas.	6
I-4.	Escolha da linha do DUA	7
II-	A Usina Piloto por colunas pulsadas	8
II-1.	Setores essenciais	8
II.1.1.	Setor I - Produção do nitrato de urânio	8
II.1.2.	Calcinação do DUS	9
II.1.3.	Pesagem do DUS para alimentação do reator de digestão	9
II.1.4.	Digestão Nítrica	11
II.1.5.	A preparação do nitrato de urânio em processo descontínuo.	
	Carga do reator	11
II.1.6.	Filtração	14
II.1.7.	Acerto da solução de nitrato de urânio para alimentação das colunas pulsadas	14
II.1.7.1.	Concentração em urânio	16
II.1.7.2.	Adição do íon sulfato	16
II.1.7.3.	Acidez	17
II.1.7.4.	Reaproveitamento da FA de saída da coluna de lavagem	17
II.2.	Setor II	18
II.2.1.	Colunas pulsadas para purificação de urânio	18
II.2.2.	As colunas pulsadas e seu funcionamento	18
II.2.3.	Vantagem e função dos pulsos	19
II.2.4.	A amplitude x frequência (af)	24
II.2.5.	Volume de pulso	25
II.2.6.	Forma de onda	27
II.2.7.	O gerador de pulso	27
II.2.8.	Eficiência da coluna	28
II.2.9.	Capacidade da coluna (flooding)	28
II.2.10.	Purificação por solvente em colunas pulsadas	29
II.2.11.	Concentração do solvente na mistura TBP-diluyente	32
II.2.12.	Extração	32
II.2.12.1.	Acidez na solução de alimentação (FA)	35
II.2.12.2.	Formação do complexo TBP-Nitrato de urânio	36
II.2.13.	Tecnologia das Colunas Pulsadas	37
II.2.13.1.	Cálculo do n ^o de estágios teóricos (HETS)	37
II.2.13.2.	Linha de operação	41
II.2.13.3.	Linha de equilíbrio	43
II.2.13.4.	Estágio ideal	44
II.2.13.5.	Eficiência do estágio	44
II.2.13.6.	Determinação do n ^o de estágios ideais (ou teóricos) pelo processo gráfico de McCabe-Thiele	45
II.2.13.7.	Estágios reais - eficiência	46

II.2.14.	Operação de extração	47
II.2.14.1.	Temperatura de extração	47
II.2.14.2.	Tratamento prévio do diluente	47
II.2.14.3.	Equilíbrio da coluna	49
II.2.14.4.	Interface	50
II.2.14.5.	Bombas de alimentação das fases líquidas para as colunas	51
II.2.14.6.	Fase aquosa	52
II.2.14.7.	Fase orgânica	52
II.2.14.8.	Fase aquosa na saída da coluna de extração (Refinado)	53
II.2.14.9.	Fase orgânica na saída da coluna de extração (Extrato)	53
II.2.14.10.	Descontaminação de impurezas no processo de extração	54
II.2.14.11.	Operação com fase orgânica contínua	56
II.2.14.12.	Filtros coalescedores	57
II.2.14.13.	Descarga da FO	57
II.2.14.14.	Dados numéricos de uma operação-tipo, de extração	58
II.2.14.15.	Características da Coluna de Extração - CE-111	58
II.3.	Lavagem da FO de nitrato de urânio	59
II.3.1.	Operação de lavagem da FO de saída da coluna de extração	59
II.3.2.	Solução de lavagem	59
II.3.3.	Descontaminação de impurezas pela etapa de lavagem	60
II.3.4.	Número de estágios teóricos na operação de lavagem	63
II.3.5.	Número de estágios reais na coluna de lavagem	65
II.3.6.	Equilíbrio na coluna de lavagem	65
II.3.7.	A etapa de lavagem como fator de perda de urânio	71
II.3.8.	Detalhes operacionais da etapa de lavagem na Usina Piloto	72
II.3.9.	Dados numéricos da operação de lavagem	72
II.4.	Reextração	73
II.4.1.	Reextração do urânio com água	73
II.4.2.	Determinação do volume de FA	76
II.4.3.	Reextração a temperaturas elevadas	77
II.4.4.	Sufocamento da coluna-Necessidade da programação	79
II.4.5.	Determinação do nº de estágios	79
II.4.5.1.	Linha de operação	80
II.4.5.2.	Linha de equilíbrio	82
II.4.5.3.	Número de estágios teóricos na reextração	82
II.4.5.4.	Estágios reais	82
II.4.6.	Equilíbrio da coluna de reextração	83
II.4.7.	Operação de reextração	84
II.5	Setor III - Precipitação do DUA	85
II.5.1.	Processos de Precipitação do DUA adotados no IEA	86
II.5.1.1.	Processo descontínuo	86
II.5.2.	Operação de Precipitação	88
II.5.3.	Dados técnicos da operação	88
II.5.4.	Processo Contínuo	89
II.5.4.1.	Lavagem do precipitado	90
II.5.4.2.	Curva de Precipitação do DUA	90
II.5.4.3.	Pureza do DUA obtido	95
II.6.	Recuperação do urânio - Tratamento dos efluentes	98

		131
II.6.1.	Disposições Gerais	98
II.6.2.	Tratamento de Resíduos sólidos	99
II.6.3.	Efluentes aquosos	99
II.7.	Tratamento da FO de saída da coluna de Reextração	101
III.	Operações auxiliares	104
IV.	Painel de controle	106
V.	Custos	109
V.1.	Critérios adotados para o cálculo	109
V.2.	Reagentes, utilidades e embalagem	110
V.3.	Utilidades	112
V.3.1.	Eletricidade	112
V.4.	Vapor	113
V.5.	Água desionizada	114
V.5.1.	Custo total em material para produção de 4168 kg de DUA	114
V.5.2.	Mão-de-obra	114
V.5.3.	Despesas de manutenção	115
V.5.4.	Balanço de custo	115
V.5.5.	Considerações gerais sobre os custos	115
VI.	Controles analíticos	116
VII.	Conclusão e comentários	118
VIII.	Agradecimentos	123
IX.	Bibliografia	124

Tabelas

		pg.
I	- Especificações do concentrado (DUS) segundo a USAEC	8
II	- Concentrado Brasileiro produzido pela A.P.M.	9
III	- Rendimento de extração em função da amplitude do pulso ou "af"	25
IV	- Propriedades do n-Tributilfosfato	31
V	- Propriedades do Varsol	31
VI	- Aumento da acidez livre na FO com a diminuição da concentração de urânio	35
VII	- Valores de equilíbrio na extração	41
VIII	- Perdas de urânio residual na FA de saída da coluna de extração	47
IX	- Bombas dosadoras usadas com as colunas pulsadas da Usina Piloto	51
X	- Descontaminação do Th em função da concentração de U na FO da coluna de extração	54
XI	- Descontaminação do Th em função de menores concentrações de U na FA de alimentação	55
XII	- Descontaminação de impurezas na extração do nitrato de urânio por TBP-Varsol	56
XIII	- Valores de equilíbrio na operação de lavagem	64
XIV	- Valores de equilíbrio na operação de reextração	74
XV	- Reextração de urânio em função dos parâmetros "af" e da temperatura	78
XVI	- Impurezas do DUA comparativamente com o de outros países	96
XVII	- Especificações do U de grau nuclear (USA)	97
XVIII	- Características dos DUA produzidos na Usina Piloto do IEA com as principais impurezas	98
XIX	- Consumo de material-Base de produção 500 kg/mês em U (655 kg DUA)	111

ABSTRACT

This paper relates the Uranium purification process, which has been used in a Pilot Plant at the Chemical Engineering Department of the Atomic Energy Institute in S. Paulo - Brazil. This process has been done in pulse columns of perforated plates, operating by solvent extraction and the pilot plant production of the ammonium diuranate of nuclear purity.

Details are presented in the following steps:

- a) - Dissolution and digestion of the uranium concentrate (yellow cake) for the preparation of uranyl nitrate.
- b) - The 3 columns operation, corresponding to the section II (purification), involves: extraction, scrubbing and stripping. Special reference is made to the number of the stages and to the equilibrium of the columns, including the corresponding graphics.
- c) - The pure ammonium diuranate preparation, as a final product obtained at the pilot plant by continuous and discontinuous process. Comparison tables on impurities of the local and elsewhere produced diuranates are also shown.
- d) - The organic phase in the stripping column outlet by continuous process is submitted to a treatment, in order to be recovered, and also to separate the residual uranium from that phase.
- e) - Uranium recovery from both aqueous effluents and the suspended particles in the air from the weighting area, to further processing.
- f) - A control panel with the recommended instrumentation has been presented here as well as the analytical support to be followed during the process.
- g) - Estimated cost is shown on the final product, with comments about some remarks and considerations made during the production in the pilot plant.

RÉSUMÉ

Dans ce rapport on décrit l'unité pilote de purification d'uranium par des colonnes pulsées de plaques perforées, opérant avec extraction par solvant, qui est en opération dans le Département de Génie Chimique de l'I.E.A., ayant produit jusqu'à la date présente environ 11.000 kg de Diuranate d'Ammonium pur.

On décrit en détail:

- a) - La dissolution et digestion du concentré d'uranium (DUS) pour la préparation du nitrate d'uranile à être purifié.
- b) - Le fonctionnement des 3 colonnes qui constituent le Secteur II (purification), dans les opérations d'extraction, lavage et reextraction. Dans ce item on fait référence au nombre de stages et équilibre des colonnes, et on présente les graphiques respectifs.
- c) - La précipitation du diuranate d'ammonium pur, comme résultat final produit par l'usine par des processus continus et discontinus, en présentant des tables d'impuretés en comparaison avec des diuranates d'autres origines.
- d) - Le traitement de la FO à la sortie de la colonne d'extraction par manipulation continue, pour l'utilisation de l'uranium résiduel et pour libérer la FO qui sera recyclée dans le processus.
- e) - La récupération de l'uranium des effluents aqueux et en suspension dans l'air dans les manipulations de pesage pour utilisation postérieure.

En plus, on décrit la table de commande, et aussi la dépendance analytique qui sera observée pendant le processus.

Finalement, on présente une estimation du coût du produit obtenu, en concluant le rapport par des considérations sur les observations faites pendant le fonctionnement de l'usine.