

DADOS DE EQUILÍBRIO NO SISTEMA Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> - UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - TBP/  
VARSOL - HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O. OPTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA A SEPA-  
RAÇÃO DE <sup>232</sup>Th - <sup>233</sup>U.

Ruth Luqueze Camilo e Bertha Floh de Araújo.

Departamento de Engenharia Química - MQR

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP

Caixa Postal 11.049 - Pinheiros

São Paulo - SP - Brasil

SUMÁRIO

Estudou-se o comportamento de extração do urânio e tório no sistema, TBP/varsol, visando a elaboração de um esquema de separação de urânio em presença de tório. A partir das curvas de equilíbrio para o U e Th, verificou-se a influência das demais variáveis: concentração de HNO<sub>3</sub>, de U, de Th e de TBP, da velocidade de agitação, da temperatura, da relação volumétrica entre as fases, da influência do F<sup>-</sup> e do Al<sup>3+</sup>. Com os resultados experimentais e os dados da literatura, indica-se um esquema para a recuperação de U e de Th, de soluções provenientes da dissolução de combustíveis de tório, simulando-se as condições existentes nos processos de separação.

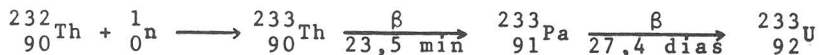
ABSTRACT

The extraction behavior of uranium and thorium in TBP/diluent systems was studied. The main purpose of this paper is to achieve the best separation conditions of uranium from thorium nitrate solutions. The experimental work was started with the determination of the equilibrium diagram for uranium and for thorium. The temperature effect, TBP concentration and organic/aqueous ratio were checked. Experiments with fluoride and aluminum ions in the feed solution were also carried out. From the obtained data and the existing distribution data it was possible to elaborate the correspondent flowsheets for the uranium and thorium recovery from simulated spent thorium fuel solutions.

## I - INTRODUÇÃO

O estudo da utilização do tório como combustível nuclear se deve a abundância desse elemento na crosta terrestre e também, por suas propriedades nucleares.

O tório  $^{232}\text{Th}$ , apesar de ser um elemento fértil, pode ser considerado como uma fonte produtora de combustível, pois é convertido em um isótopo físsil de urânio ( $^{233}\text{U}$ ), por uma reação de captura neutrônica e desintegrações beta.



Na atualidade, o tório é tido como uma fonte reserva de material para a indústria nuclear. O ciclo do combustível de tório tem grande significado para países como o Brasil, que possui grandes reservas de tório.

Este trabalho é um esforço no sentido de se desenvolver no Brasil a tecnologia do ciclo do tório. O objetivo imediato é verificar o comportamento de extração do urânio e do tório no sistema fosfato de tri-n-butila/varsol, a fim de se estabelecer as melhores condições para a separação e recuperação de  $^{232}\text{Th}$  e  $^{233}\text{U}$  de combustíveis de tório irradiados.

## II - PARTE EXPERIMENTAL

### II.1. Equipamentos

- . Extrações realizadas em um conjunto de 5 funis de separação cilíndricos de vidro encamizados, com agitação mecânica proporcionada por hastes de agitação em vidro com pás de PVC.
- . Banho termostático.
- . Tacômetro e cronômetro.

### II.2. Reagentes

- . As soluções de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  foram preparadas a partir do  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  e do  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  de pureza nuclear, ambos provenientes das instalações piloto do Departamento de Engenharia Química do IPEN.
- . Fosfato de tri-n-butila (TBP), qualidade técnica.

- . Varsol, qualidade técnica.
- . Outros reagentes de grau analítico.

### III. DADOS EXPERIMENTAIS

Neste estudo, o critério adotado foi a variação sistemática de um parâmetro de cada vez, a fim de se obter uma avaliação gradativa da influência das variáveis envolvidas no processo, na extração dos elementos de interesse.

O estudo foi dividido em duas partes, na primeira estudou-se o comportamento de extração do nitrato de urânio e na segunda o do nitrato de tório, estabelecendo-se assim, condições de máxima e mínima extração dos elementos pelo TBP/Varsol.

#### III.1. Estudo do Comportamento de Extração do Nitrato de Urânio com TBP/Varsol.

III.1.1. Determinação do tempo de equilíbrio para a extração do  $UO_2(NO_3)_2$  com TBP 30% - Varsol.

Observando-se a Figura 1, vê-se que a formação do solvato  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 TBP$  é rápida (aproximadamente 1 minuto), mas por questão de segurança, fixou-se o tempo de contacto em 5 minutos, para os demais experimentos.

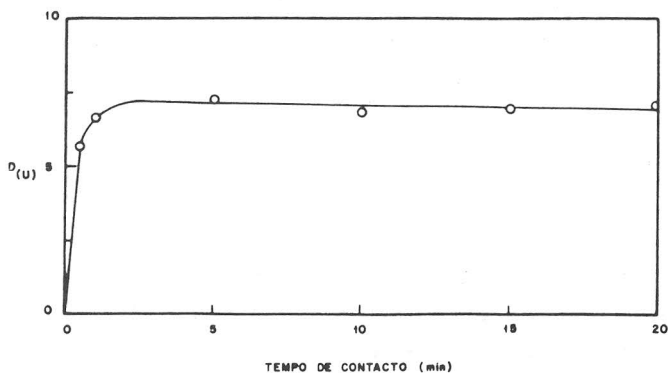


FIGURA 1: TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DE  $UO_2(NO_3)_2$  COM TBP 30% - VARSOL.

$U_{10} = 0,14M$ ;  $I_{H10} = 1,32M$ ;  $R_0^0 = 1$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $v = 1500 rpm$

III.1.2. Diagrama de equilíbrio da extração do nitrato de urânio com TBP 30% - varsol.

Na Figura 2, tem-se o diagrama de equilíbrio e nota-se que a distribuição do urânio é sensível ao aumento das concentrações de urânio (Figura 3)<sup>1</sup> e de  $\text{HNO}_3$  (Figura 4)<sup>1,2,3,4</sup> na fase aquosa de alimentação.

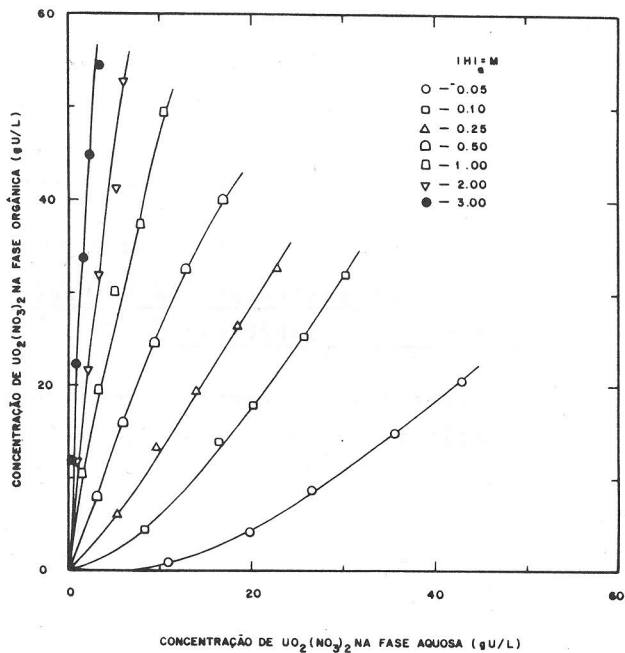
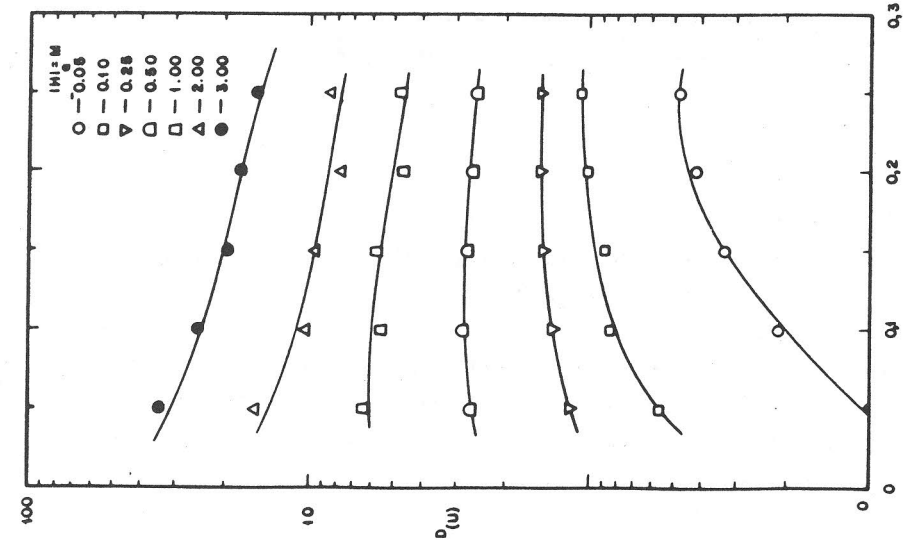


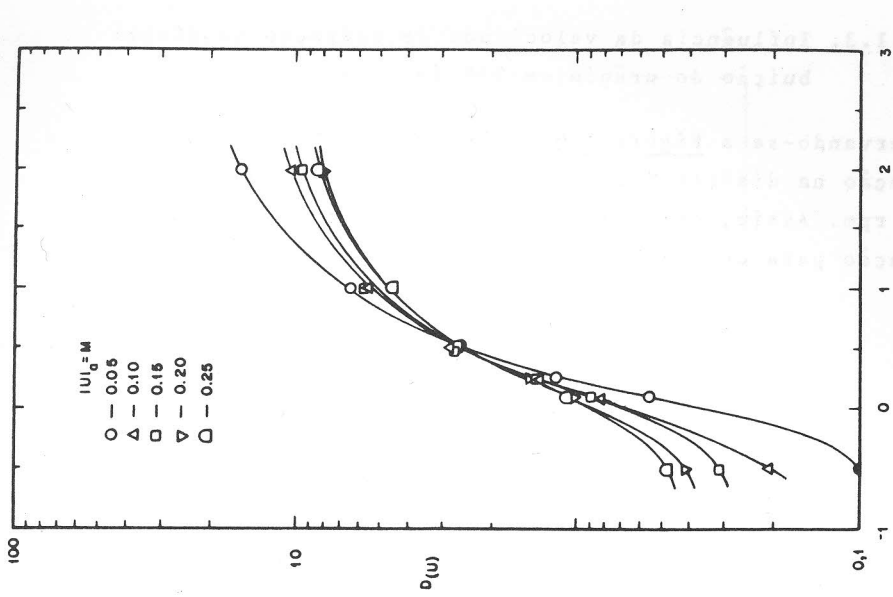
FIGURA 2: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  - TBP 30% VARSOL -  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$   
 $t_e = 5$  min;  $t_d = 5$  min;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $v = 1500$  rpm

Conclui-se que a condição de máxima extração de urânio, em relação a sua concentração de  $\text{HNO}_3$ , é aquela na qual tem-se baixa concentração de urânio e acidez livre elevada, daí ter-se fixado a concentração de urânio na fase aquosa de alimentação para os próximos experimentos em 0,1M. Quanto a acidez livre, optou-se por três concentrações de  $\text{HNO}_3$  (0,1; 1 e 3M), de modo a se obter informações a cerca das condições de máxima e mínima extração de urânio.



CONCENTRAÇÃO DE  $UO_2(NO_3)_2$  NA FASE AGUOSA DE ALIMENTAÇÃO (M)

FIGURA 3: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE URÂNIO NA FASE AGUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO  $UO_2(NO_3)_2$  EM TBP 30% - VARSOL  
 $t_c = 5 \text{ min}$ ;  $f_d = 5 \text{ min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $v = 1500 \text{ rpm}$



CONCENTRAÇÃO DE  $HNO_3$  NA FASE AGUOSA DE ALIMENTAÇÃO (M)

FIGURA 4: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE  $HNO_3$  NA FASE AGUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO EM TBP 30% VARSOL  
 $t_c = 5 \text{ min}$ ;  $f_d = 5 \text{ min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $v = 1500 \text{ rpm}$

### III.1.3. Influência da velocidade de agitação na distribuição do urânio em TBP 30% - Varsol.

Observando-se a Figura 5 nota-se que, praticamente, não há variação na distribuição do urânio para velocidades acima de 1000 rpm. Assim, estabeleceu-se em 1500 rpm a velocidade de agitação para os demais experimentos.

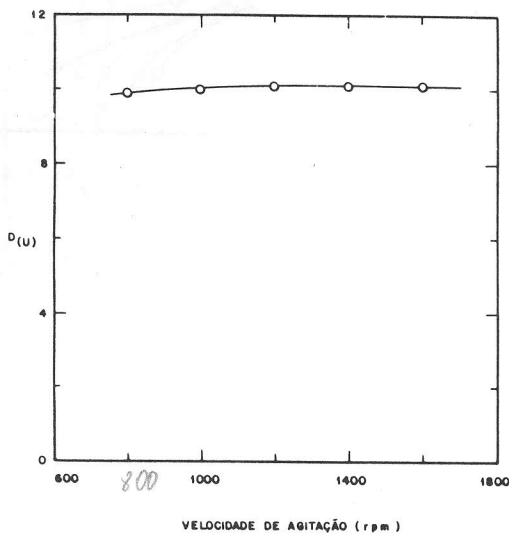


FIGURA 5: INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DO  $UO_2(NO_3)_2$  EM TBP 30% - VARSOL.  
 $I_{U_0} = 0,1M$ ;  $I_{H_2O} = 1M$ ;  $t_c = 5min$ ;  $t_g = 5min$ ;  $R_0^0 = 1$ ;  $T = 25^\circ C$

### III.1.4. Efeito da temperatura na distribuição do urânio em TBP 30% - Varsol.

Segundo os resultados representados na Figura 6, vê-se que a distribuição do urânio (VI) diminui com o aumento da temperatura<sup>1,5,6</sup> demonstrando que a variação da entalpia associada a extração do urânio é negativa.

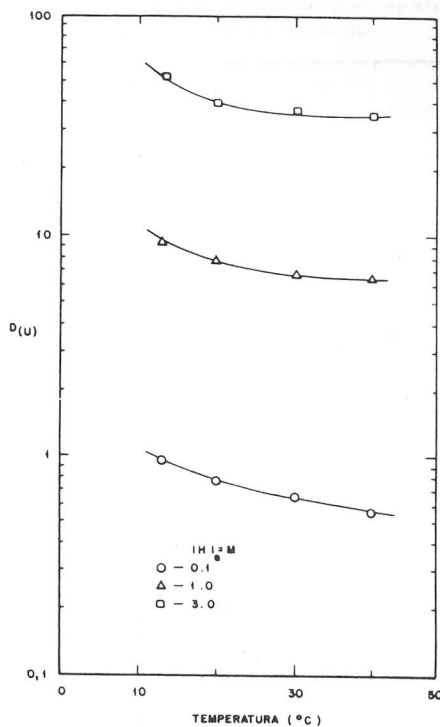


FIGURA 6: EFEITO DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DO  $UO_2(NO_3)_2$  EM TBP 30% - VARSOL.  
 $[U]_0 = 0,1 M$ ;  $t_c = 5 \text{ min}$ ;  $t_d = 5 \text{ min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $v = 1600 \text{ rpm}$

### III.1.5. Influência da concentração de TBP no solvente na distribuição do nitrato de urânio em TBP/varsol.

Na Figura 7 nota-se que, a distribuição do urânio aumenta com a razão volumétrica de TBP no solvente<sup>2,3,5,7,8</sup>. Observou-se que acima de 30% de TBP no solvente, a decantação das fases tornou-se demorada. Apesar deste fato, estabeleceu-se três concentrações de TBP de modo a permitir a extração de U e/ou Th.

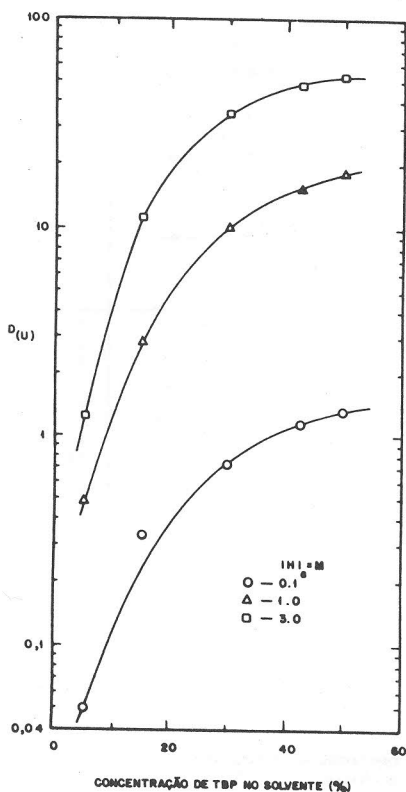


FIGURA 7 : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TBP NO SOLVENTE SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE NITRATO DE URÂNIO.  
 $[U]_0 = 0,1 M$ ;  $t_0 = 5 \text{ min}$ ;  $t_d = 5 \text{ min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $v = 1800 \text{ rpm}$

III.1.6. Influência da relação volumétrica entre as fases na extração do nitrato de urânio com TBP/varsol.

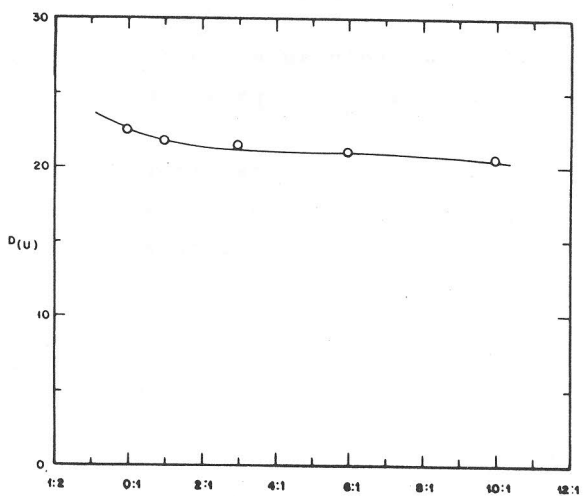
Na Tabela I têm-se os resultados da distribuição do urânio, expressos em percentagem de extração.

III.1.7. Efeito da presença de tório na fase aquosa de alimentação sobre a distribuição do urânio.

Observando-se a Figura 8, vê-se que a distribuição do urânio diminui com o aumento da concentração de tório na fase aquosa de alimentação.

TABELA I: Influência da relação de fases na distribuição do nitrato de urânio em TBP-varsol

$R_a^0$ \ $ H _a$	$ TBP ^0$								
	5%			30%			42,5%		
	0,1M	1M	3M	0,1M	1M	3M	0,1M	1M	3M
10:1	79,2	98,6	99,6	97,7	99,6	99,9	98,2	99,8	99,9
7:1	69,1	96,8	99,1	94,7	99,4	99,7	96,8	99,6	99,8
5:1	52,4	92,4	98,3	91,5	99,0	99,6	94,7	99,4	99,7
3:1	28,1	81,7	96,1	83,9	98,3	99,2	88,8	98,6	99,5
1:1	4,8	32,9	55,6	42,2	91,0	97,2	53,5	93,9	98,0
1:2	1,2	8,7	15,6	17,7	61,8	85,6	25,4	70,7	92,5
1:5	0,4	1,4	3,1	3,7	16,5	30,6	6,5	24,0	48,4
1:10	0,1	0,4	0,6	0,9	3,9	6,2	1,6	5,5	10,8



RELAÇÃO DE MASSA ENTRE TÓRIO E URÂNIO (Th/U) NA FASE AQUOSA

FIGURA 8: EFEITO DA PRESENÇA DE TÓRIO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO.

$|U|_a = 0,1M$ ;  $|H|_a = 1M$ ;  $t_r = 8 \text{ min}$ ;  $t_s = 5 \text{ min}$ ;  $R_a^0 = 7$ ;  $T = 28^\circ C$ ;  $v = 1500 \text{ rpm}$

III.1.8. Efeito de íon fluoreto na distribuição do nitrato de urânio em TBP 30% - Varsol.

No reprocessamento de combustíveis de tório, o HF é utilizado como agente catalizador na fase de dissolução do combustível.

Observa-se na Tabela II que a porcentagem de extração do urânio diminui com o aumento da concentração de HF, sendo me nos efetiva à medida em que a concentração de  $\text{HNO}_3$  aumenta.

TABELA II : Efeito do íon fluoreto na solução de alimentação sobre a distribuição do urânio em TBP 30%-varsol

$\frac{ \text{F} _a}{ \text{H} _a}$	0,1M	1M	3M
0,01M	95,2	99,3	99,7
0,05M	93,5	99,1	99,7
0,10M	92,2	99,0	99,7

III.1.9. Efeito simultâneo do íon alumínio na distribuição do nitrato de urânio em TBP 30% - varsol.

Na solução de dissolução de combustíveis de tório, adiciona-se nitrato de alumínio para diminuir o efeito corrosivo do íon fluoreto.

Observando-se os resultados reportados na Tabela III, vê-se que o efeito negativo do íon fluoreto sobre a distribuição do urânio, diminui na proporção em que a relação Al/F aumenta.

TABELA III: Efeito da complexação do íon fluoreto pelo íon alumínio sobre a distribuição do urânio em TBP 30%-varsol

$\frac{\text{Al:F}}{ \text{H} _a}$	0,1M	1M	3M
10:1	97,0	99,4	99,8
5:1	96,3	99,3	99,8
2:1	95,4	99,3	99,8
1:1	94,8	99,3	99,7
1:2	93,8	99,1	99,7
1:5	92,1	99,0	99,7
1:10	90,2	98,9	99,7

### III.2. Estudo do Comportamento de Extração do Nitrato de Tório com TBP/Varsol.

#### III.2.1. Determinação do tempo de equilíbrio para a extração do $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ com TBP 30% - varsol.

Na Figura 9 nota-se que a extração do tório por TBP é rápida do mesmo modo que a do urânio. Assim, fixou-se em 5 minutos o tempo de contacto.

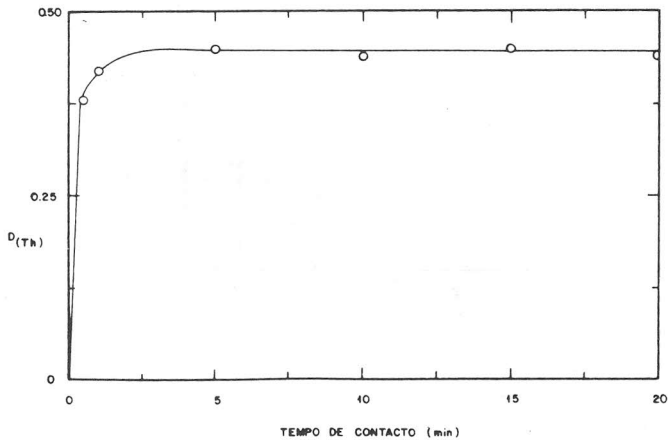


FIGURA 9: TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DO  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  COM TBP 30% - VARSOL.  
 $[\text{Th}]_0 = 0,97 \text{ M}$ ;  $[\text{HCl}]_0 = 1,05 \text{ M}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ;  $v = 1500 \text{ rpm}$

#### III.2.2. Diagrama de equilíbrio da extração do nitrato de tório com TBP 30% - varsol.

Observando-se a Figura 10, vê-se que a distribuição do tório depende das variações paramétricas de acidez livre (Figura 12)<sup>7,9,10,11</sup> e da concentração de tório<sup>10,12,13</sup> (Figura 11) até o limite de solubilidade do tório em TBP seja alcançada.

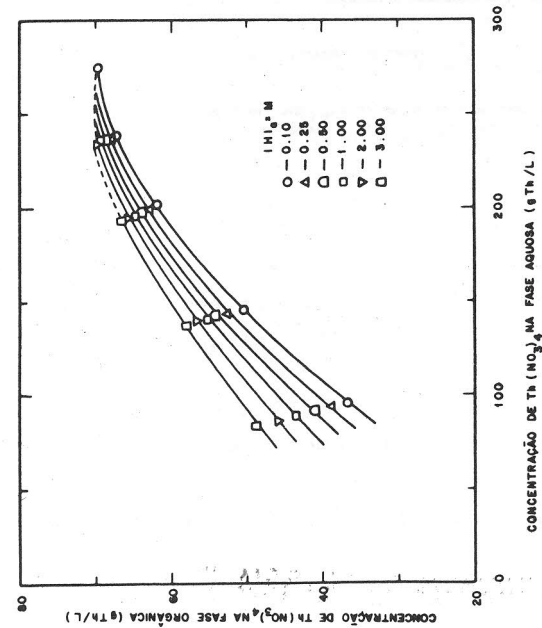


FIGURA 10: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{TBP} 30\%$   
 $\text{VARBOL} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$   
 $t_c = 5 \text{ min}$ ;  $t_p = 5 \text{ min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ;  $v = 1800 \text{ rpm}$

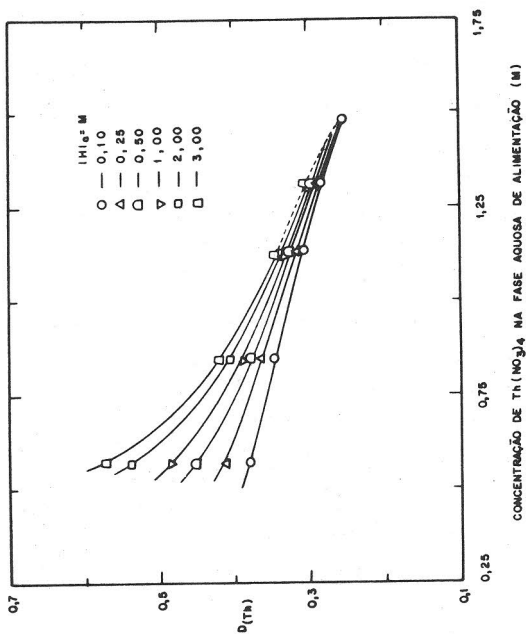


FIGURA 11: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TÓRIO NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO  
 SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  EM  $\text{TBP} 30\%$  -  $\text{VARBOL}$ .  
 $t_c = 5 \text{ min}$ ;  $t_p = 5 \text{ min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ;  $v = 1500 \text{ rpm}$

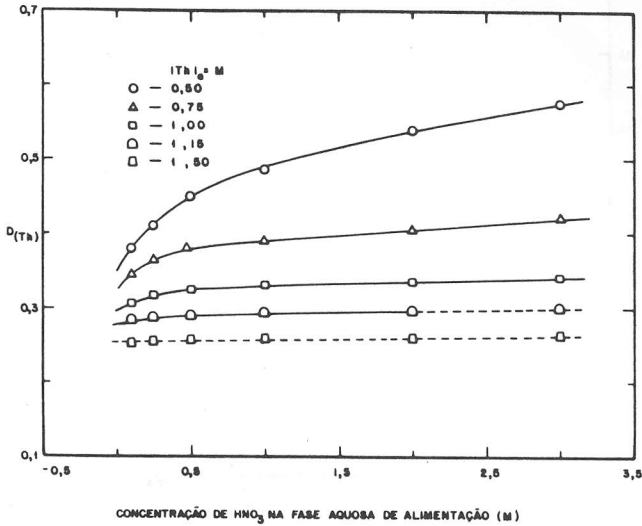


FIGURA 12: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HNO<sub>3</sub> NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> EM TBP 30% - VARSOL.  
 $t_c = 5 \text{ min}$ ;  $t_d = 5 \text{ min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $v = 4500 \text{ rpm}$

De acordo com as Figuras 11 e 12, conclui-se que a distribuição do tório é máxima quando a concentração de tório é baixa e a acidez livre é elevada. Devido a formação da terceira fase,<sup>14,15</sup> as soluções de alimentação devem ter uma concentração de tório inferior a 1,13M, para concentrações de HNO<sub>3</sub> acima de 3M.

### III.2.3. Influência da velocidade de agitação na distribuição do tório em TBP 30% - Varsol.

Pela Figura 13 nota-se que a velocidade de agitação tem pouca influência sobre a extração de Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> pelo TBP, quando se opera com agitação superior a 1000 rpm.

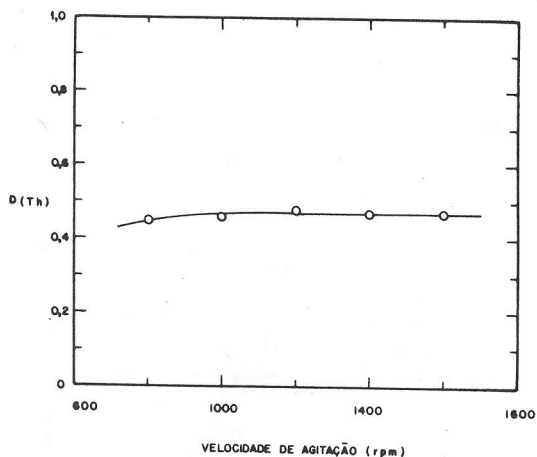


FIGURA 13: INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DO  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  COM TBP 30% - VARSOL.  
 $[\text{Th}]_0 = 0,60\text{M}$ ;  $[\text{H}]_0 = 1\text{M}$ ;  $t_c = 5\text{min}$ ;  $t_d = 5\text{min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $v = 1500\text{rpm}$

#### III.2.4. Efeito da temperatura sobre a distribuição tório em TBP 30% - varsol.

Os valores representados na Figura 14, mostram que a distribuição do tório diminui com o aumento da temperatura<sup>5,16</sup>, ao contrário de alguns actinídeos tetravalentes ( $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$ ) para os quais ela aumenta com a temperatura. Os resultados também demonstram que a variação da entalpia para o tório é menor que a do  $\text{U}(\text{VI})$ ,

#### III.2.5. Influência da concentração de TBP no solvente sobre a distribuição do nitrato de tório com TBP - varsol.

Nota-se pela Figura 15 que a distribuição do tório cresce com o aumento da percentagem de TBP no solvente<sup>9,10</sup>.

Como no caso do urânio, escolheu-se as concentrações de 5; 30 e 42,5% para os próximos experimentos.

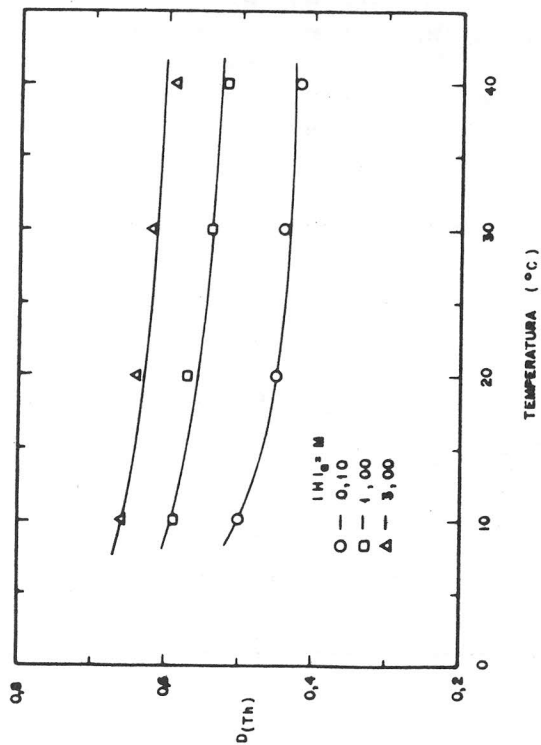


FIGURA 14: EFEITO DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DO  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  EM TBP 30% - VARSOL.  
 $I\text{Th}_0 = 0,6M$ ;  $t_c = 5\text{min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $v = 1500\text{rpm}$

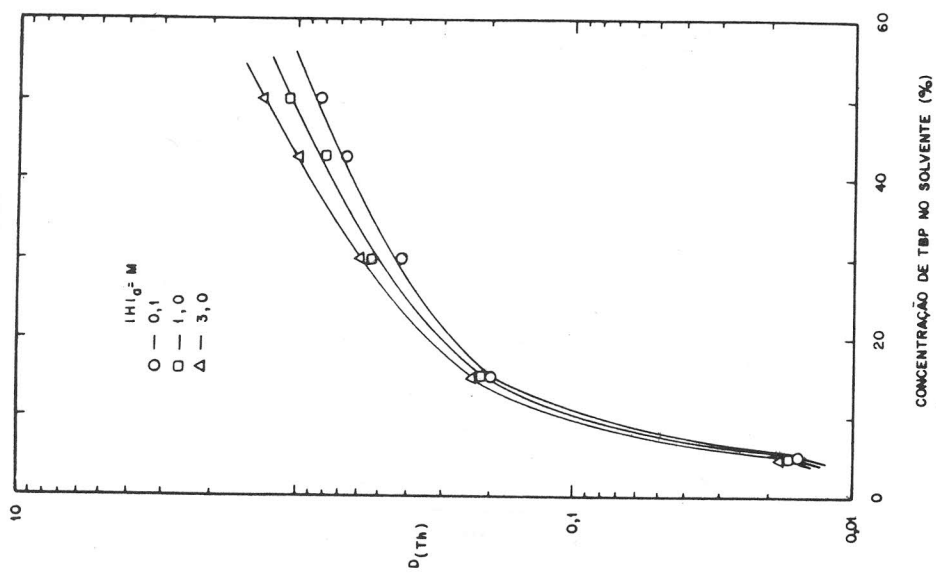


FIGURA 15: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TBP NO SOLVENTE SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$   
 $I\text{Th}_0 = 0,6M$ ;  $t_c = 5\text{min}$ ;  $R_0 = 1$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $v = 1500\text{rpm}$

III.2.6. Influência da relação volumétrica entre as fases na extração do nitrato de tório com TBP/var sol.

Observa-se na Tabela IV, que a percentagem de extração aumenta com o aumento da relação volumétrica entre as fases, em quaisquer concentrações de TBP e de  $\text{HNO}_3$ . A relação volumétrica 7:1 foi escolhida para os próximos experimentos, para que a fase orgânica consiga extrair o máximo de tório da fase aquosa, sem o perigo da saturação do solvente<sup>15,17,18</sup>.

TABELA IV: Influência da relação volumétrica entre as fases orgânica e aquosa na distribuição do nitrato de tório em TBP/varsol

		TBP  <sup>o</sup>								
		5%			30%			42,5%		
R <sub>a</sub> <sup>o</sup>	H  <sub>a</sub>	0,1M	1M	3M	0,1M	1M	3M	0,1M	1M	3M
		10:1	77,3	83,3	85,3	97,0	98,7	99,5	97,9	99,2
7:1	66,2	72,7	75,1	94,7	97,2	98,2	96,2	98,2	99,4	
5:1	53,5	58,3	63,0	90,6	94,4	96,0	92,9	96,5	98,1	
3:1	32,4	38,7	40,8	78,4	84,7	89,3	83,0	89,9	93,0	
1:1	6,2	6,4	7,1	29,6	35,1	37,5	40,5	44,4	49,8	
1:2	3,9	4,4	5,2	7,4	8,7	9,9	11,9	14,2	14,3	
1:5	1,3	1,7	1,9	1,4	1,6	1,8	2,0	2,1	2,3	

III.2.7. Efeito do íon fluoreto na distribuição do nitrato de tório em TBP 30% - varsol.

Segundo os dados da Tabela V verifica-se que a percentagem de extração do tório diminui com o aumento da concentração de HF na fase aquosa<sup>15,18,19,20</sup>.

TABELA V: Efeito do íon fluoreto na distribuição do tório

F  <sub>a</sub>	H  <sub>a</sub>	0,1M	1M	3M
		0,01M	94,5	97,2
0,05M	94,1	96,0	98,1	
0,10M	93,6	95,2	97,9	

III.2.8. Efeito simultâneo do íon fluoreto e do íon alumínio na distribuição do nitrato de tório em TBP 30% - varsol.

Nota-se na Tabela VI, que a percentagem de extração do tório aumenta com o aumento da relação Al/F,<sup>15,18,21</sup> em todas as concentrações de HNO<sub>3</sub> estudadas.

TABELA VI: Efeito da complexação do íon fluoreto pelo íon alumínio sobre a distribuição do tório em TBP 30%-varsol

Al:F \  H  <sub>a</sub>	0,1M	1M	3M
10:1	96,0	97,8	99,1
5:1	95,9	97,7	98,8
2:1	95,6	97,5	98,7
1:1	95,1	97,1	98,5
1:2	94,4	96,7	98,1
1:5	94,4	96,6	97,6
1:10	93,4	96,2	97,3

III.2.9. Extração conjunta de urânio e de tório. Efeito da presença dos íons fluoreto e alumínio na fase aquosa de alimentação.

Procurando dar condições próximas às reais, elaborou-se este experimento simulando-se as condições do processo Thorax Ácido.

Analisando-se as Figuras 16 e 17, recomenda-se uma relação molar Al/F igual a 2<sup>15</sup>.

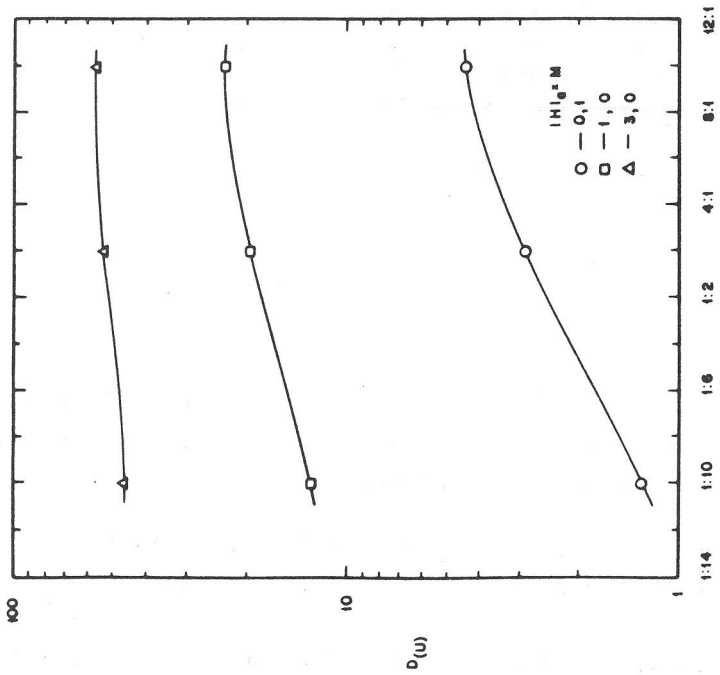


FIGURA 16: EFEITO DA PRESENCIA DOS IONS FLUORETO E ALUMINIO NA FASE AGUOSA DE ALIMENTACAO SOBRE A DISTRIBUICAO DO NITRATO DE URANIO EM TBP 30% - VARSOL.

$I_{U_0} = 0,1$  M;  $I_{Th_1} = 1,45$  M;  $f_c = 5$  min;  $f_d = 5$  min;  $R_0 = 7$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $v = 1800$  rpm

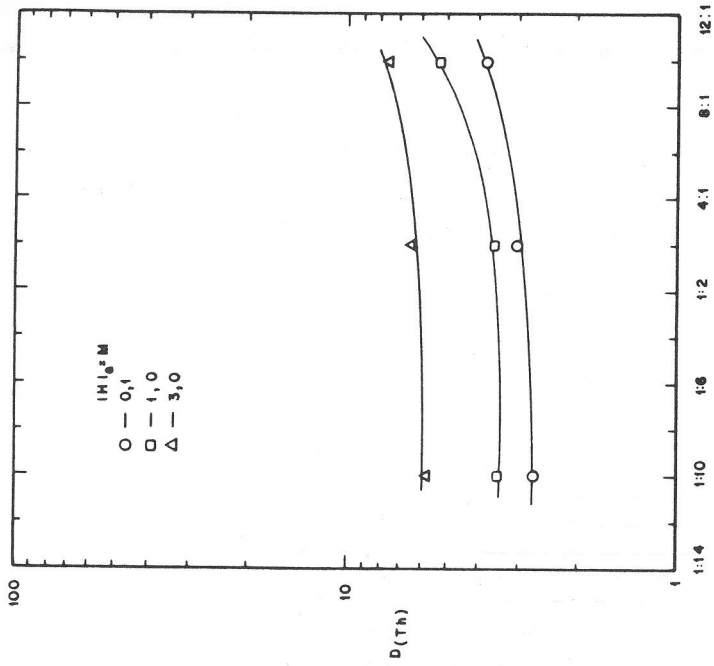


FIGURA 17: EFEITO DA PRESENCIA DOS IONS ALUMINIO E FLUORETO NA FASE AGUOSA DE ALIMENTACAO SOBRE A DISTRIBUICAO DO NITRATO DE TORIO EM TBP 30% - VARSOL.

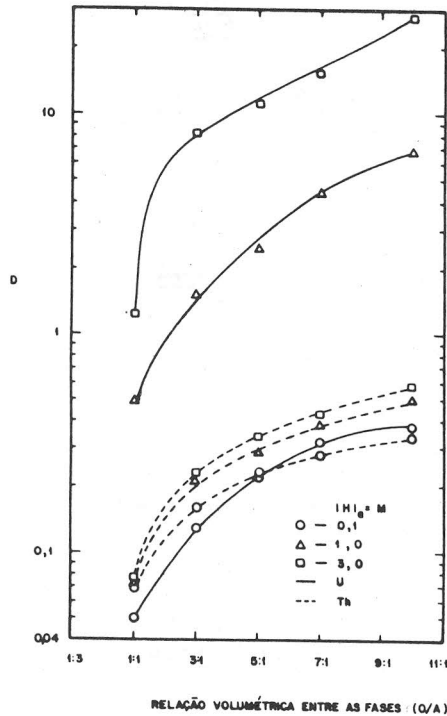
$I_{U_0} = 0,1$  M;  $I_{Th_0} = 1,45$  M;  $f_c = 5$  min;  $f_d = 5$  min;  $R_0 = 7$ ;  $T = 25^\circ C$ ;  $v = 1500$  rpm

#### IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

##### IV.1. Esquema para a Recuperação de Urânio de Combustíveis de Tório Irrradiados.

Os dados experimentais demonstraram que para recuperação de urânio de combustíveis de tório irradiados, podem ser reduzidas a concentração da fase orgânica bem como a relação de fases (O/A).

Observando-se a Figura 18, tem-se que para uma concentração de TBP de 5% e relação de fases igual a 3, tem-se um fator de separação (U/Th) de 35,7 quando a acidez livre é 3M, enquanto que a acidez livre 1M este fator se reduz para 7,1.



**FIGURA 18:** EFEITO DA RELAÇÃO VOLUMÉTRICA E CONCENTRAÇÃO DE  $\text{HNO}_3$  NA FASE AQUOSA DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DO URÂNIO E DO TÓRIO EM TBP 5% - VARSO.  $[\text{U}]_0 = 0,1\text{M}$ ;  $[\text{Th}]_0 = 0,7\text{M}$ ;  $t_0 = 5\text{min}$ ;  $t_2 = 8\text{min}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $v = 1800\text{rpm}$

O esquema proposto na Figura 19, é constituído de dois ciclos de descontaminação para o urânio. No primeiro, tem-se a partição do urânio, do tório e dos produtos de fissão; e no segundo uma descontaminação adicional.

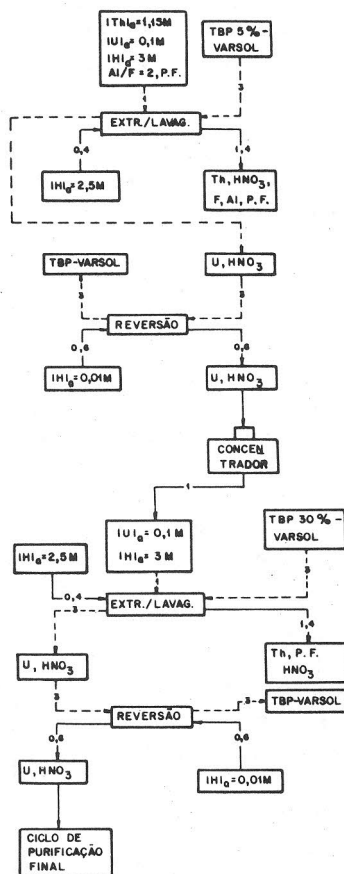


FIGURA 19: ESQUEMA DE RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO IRRADIADOS.

#### IV.2. Esquema para Recuperação de Urânio e Tório de Combustíveis de Tório Irrradiados.

Considerando-se um esquema em que se pretenda tanto a extração do urânio quanto a do tório, deve-se utilizar condições favoráveis, tais como: alta concentração de TBP, alta concentração do agente salificador, alta relação volumétrica entre as fases (O/A).

Os resultados experimentais demonstram que se obtém uma extração de 99,7% de urânio e 97,8% de tório com TBP 30%-Varsol, relação de fases igual a 7, relação de massa entre o alumínio e o fluoreto igual a 2,  $\text{HNO}_3$  3M (Figuras 16 e 17).

A participação do tório (IV) e urânio (VI), não pode ser feita pela redução do tório a um estado trivalente de menor extractibilidade. Por esse motivo, a separação requer um cuidadoso ajuste da relação de fases, já que ambos são revertidos como uma solução de  $\text{HNO}_3$  diluído.

Na Figura 20 propõe-se um esquema para a recuperação de urânio e tório de combustíveis de tório irradiados.

Os esquemas propostos resultam dos experimentos realizados e de dados fornecidos pela literatura especializada. Num fase posterior, os esquemas serão devidamente avaliados e ajustados até terem sua viabilidade comprovada.

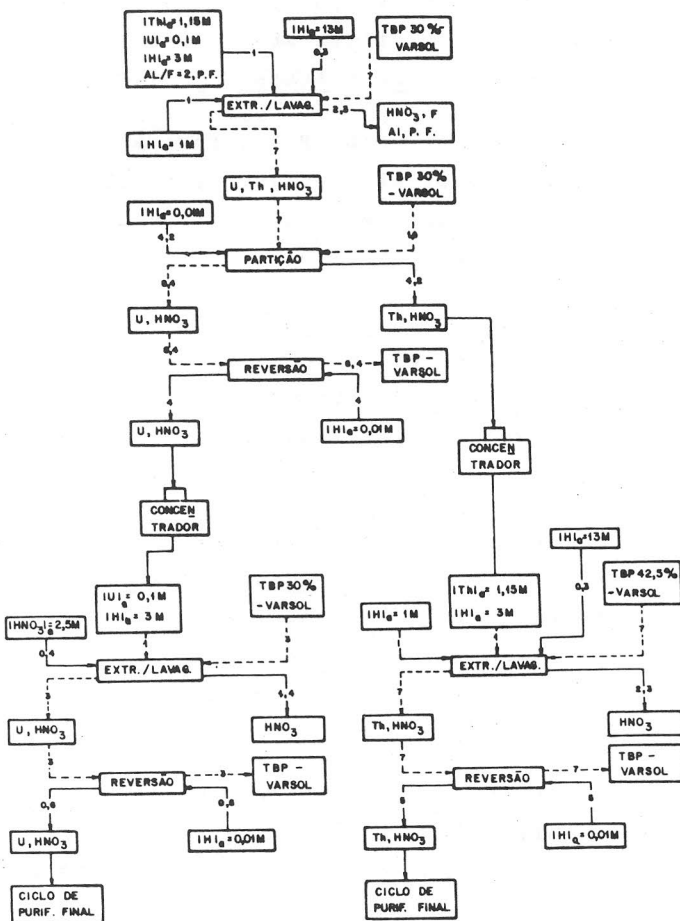


FIGURA 20: ESQUEMA PARA A RECUPERAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO DE COMBUSTÍVEIS DE TÓRIO IRRADIADOS

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SATO, T. The extraction of uranyl nitrate from nitric acid solutions by tributyl phosphate, J. Inorg. Nucl. Chem., 6:334-37, 1958.
- 2 - SATO, T. The co-extraction of nitric acid and uranyl nitrate by tributyl phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 9:188-90, 1959.
- 3 - ALCOCK, K.; BEST, G.F.; HESFORD, E.; Mc KAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-V. J. Inorg. Nucl. Chem., 6:328-33, 1958.
- 4 - Mc KAY, H.A.C. Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinide elements. Prog. Nucl. Energy. Ser. 3. Proc. Chem., 1:122-9, 1956.
- 5 - BAGAWDE, S.V.; VASUDAVA RAO, P.R.; RAMAKRISHNA, V.V.; PATIL, S.K. The effect of temperature on the extraction of uranium (VI) from nitric acid by tri-n-butyl phosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 40:1913-18, 1978.
- 6 - HORNER, D.E. Formation of third phases and the effect of temperature on the distribution of plutonium and uranium in extractions by tri-n-butyl phosphate. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Sep. 1971. (ORNL-4724).
- 7 - HOGG, G.W., RINDFLEISCH, J.A.; PALMER, W.B., ANDERSON, D.L.; VAVRUSKA, J.S. Interim results: development of a head-end process for recovering uranium and thorium from crushed Ft. St. Vrain fuel. Idaho, Falls, Idaho Chemical Progress; Idaho Nat. Eng. Laboratory, Oct. 1975. (ICP-1074).
- 8 - MARIN, B.; SELLIER, J.Y.; GOURISSE, D. Etude de la competition entre l'acide nitrique, l'acide nitreux et les nitrates d'uranium (VI) et de thorium (IV) dans les extractions par le phosphate de tributyle. J. Inorg. Nucl. Chem., 36:1377-80, 1974.

- 9 - HESFORD, E.; Mc KAY, H.A.C.; SCARGILL, D. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-IV. Thorium nitrate. J. Inorg. Nucl. Chem., 4:321-25, 1957.
- 10 - EWING, R.A.; FISHEL, J.B.; KIEHL Jr., S.J.; SHARPE, R. E.; BEARSE, A.E. Purification of thorium nitrate by solvent extraction with tributyl phosphate. Final Report. USAEC Report. Columbus. Ohio, Battelle Memorial Institute, Jul. 1952. (BMI-262).
- 11 - GERMAIN, M.; GOURISSE, D.; SOUGNEZ, M. Extraction en milieu nitrique du thorium, du neptunium, du plutonium, par le solutions de phosphate de tributyle chargees en uranium. J. Inorg. Nucl. Chem.; 32:245-53, 1970.
- 12 - SRINIVASAN, N.; BALASUBRAMANIAN, G.R.; CHITNIS, R.T.; VENKATESWARAN, S.; KULKARNI, R.T. Laboratory studies on acid thorex process. Bombay; Bhabha Atomic Research Centre 1973; (BARC-681).
- 13 - SIDDAL III, T.H. Extraction of thorium nitrate from nitric acid by TBP-"ultrasene". Aiken, S.C., Du Pont de Nemours, 1956. (DP-181).
- 14 - MILLS, A.L.; e LOGAN, W.R. Third phase formation between some actinide nitrates and 20% tri-n-butyl phosphate odourless Kerosene. In: DYRSSEN, D; LILJENZIN, J.O.; RYDBERG, J. Solvent extraction chemistry: proceedings of the international conference held in Gothenburg, Sweden, 27 August-1 September, 1966. Amsterdam, 1967. p.322-26.
- 15 - Mc KAY, H.A.C. e FLETCHER, J.M. Chemical studies for the separation of <sup>233</sup>U from irradiated thorium. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:147-60, 1956.
- 16 - PATIL, S.K., RAMAKRISHNA, V.V.; AVADHANY, G.V.N.; RAMANIAH, M.V. Some studies on the TBP extraction of the actinides. J. Inorg. Nucl. Chem., 35:2537-45, 1973.

- 17 - ORTH, D.A. Savannah River plant thorium processing experience. Nucl. Tech., 43:63-74, 1979.
- 18 - WELLS, I. e NICHOLLS, C.M. Plant experience in the extraction of uranium-233. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem.; 1:223-41, 1956.
- 19 - GRESKY, A.T. The separation of  $^{233}\text{U}$  and thorium from fission products by solvent extraction. Prog. Nucl. Energy, Ser. 3, Proc. Chem., 1:212-22, 1956.
- 20 - HOLBER, J.V. A review of the solvent extraction process chemistry of fission products. Radiochimica Acta, 25:171-80, 1978.
- 21 - BOND, W.D. Dissolution of sintered thorium-uranium oxide fuel in nitric acid-fluoride solutions. Oak Ridge, Tenn. Oak Ridge National Laboratory, Nov. 1958. (ORNL-2519).