

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS RENDIMENTOS DOS PROCESSOS
DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA E POR EXTRAÇÃO
COM SOLVENTE EM COLUNAS PULSADAS, NA PREPARAÇÃO DE
URÂNIO NUCLEARMENTE PURO**

J. MONTEIRO FRANÇA Jr.

PUBLICAÇÃO IEA N.º 249
Outubro — 1971

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

RECEBIDO

22/02/72

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS RENDIMENTOS DOS PROCESSOS DE PURIFI-
CAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA E POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTE EM
COLUNAS PULSADAS, NA PREPARAÇÃO DE URÂNIO NUCLEARMENTE PURO**

J. Monteiro França Jr.

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

**Publicação IEA Nº 249
Outubro - 1971**

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. Renato Helios Migliorini	}	pela USP		
Prof.Dr. José Augusto Martins				
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco			}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto				

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -
Chefe: Prof.Dr. Shiguo Watanabe

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS RENDIMENTOS DOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE URÂNIO POR TROCA IÔNICA E POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTE EM COLUNAS PULSADAS, NA PREPARAÇÃO DE URÂNIO NUCLEARMENTE PURO*

J. Monteiro França Jr.

RESUMO

Foram analisadas as perdas de urânio nos dois sistemas de transformação e purificação de urânio em operação no Instituto de Energia Atômica: o processo por colunas de resina catiônica forte e o processo de extração por solvente em colunas pulsadas, usando fosfato de n-tributilo TBP-varsol como extratante.

Na purificação por troca iônica foram computadas tôdas as perdas de urânio (na realidade não há perda de material, mas uma queda no rendimento), desde o início do processo, fase por fase, até o final, obtendo-se um valor de 11,7% como total das perdas, apresentando, portanto, um rendimento de 88,3%. Na purificação por extração com solventes foi feita uma análise do rendimento para a operação de extração, prosseguindo-se à operação de lavagem, na qual se encontra a maior porcentagem de perda do processo. Passando-se à etapa de reextração, termina-se o estudo para demonstrar que a perda do urânio na operação de lavagem não pode ser compensada com os artifícios citados pela literatura. Aqueles fazem reverter a fase aguçada da saída da coluna de lavagem contendo o urânio responsável pela perda, à coluna de extração, o que permite considerar o rendimento do processo em 83,3% nas condições atuais.

Na conclusão da análise, ante os valores apresentados, faz-se a ressalva sobre os métodos de cada processo que não foram alvos de discussão.

I - OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo fazer uma análise das perdas de urânio nos processos de purificação por troca-iônica e extração por solvente em colunas pulsadas, no sentido de estabelecer uma comparação entre os rendimentos em urânio puro obtido em cada processo, sem discutir a tecnologia empregada em cada caso.

Os estudos teórico-práticos foram desenvolvidos com base em instalações pilôto, montadas na Divisão de Engenharia Química do I.E.A., para ambos os processos.

* Trabalho apresentado na XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - SBPC - Curitiba, PR - 1971.

A planta piloto de purificação de urânio por resina iônica, tipo catiônica forte, dispõe de uma capacidade de produção de 47 kg. de diuranato de amônio (36,1 kg de urânio) por ciclo de operação, tendo produzido mais de 1500 kg de DUA no decorrer do desenvolvimento dessa tecnologia⁽¹⁾.

A planta piloto de purificação por solvente em colunas pulsadas, também em funcionamento no I.E.A., pode produzir cerca de 58 kg de diuranato de amônio de pureza nuclear em ciclo de 8 horas e já preparou aproximadamente 6000 kg desse produto⁽¹³⁾.

Os dados que serviram de base ao presente estudo foram, portanto, tomados das observações práticas das duas usinas em operação, complementados pela literatura especializada existente sobre a matéria.

II- O RENDIMENTO DE URÂNIO NO PROCESSO DE TROCA-IÔNICA

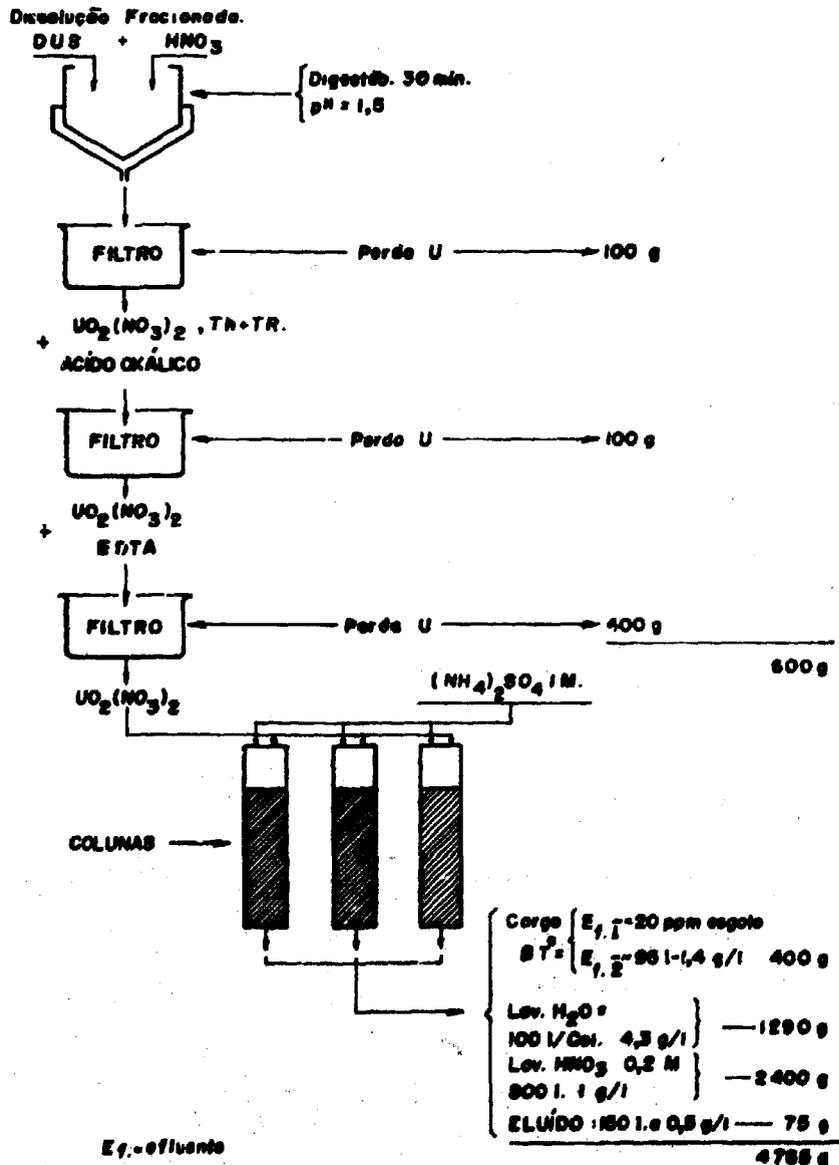
O processo de purificação por troca-iônica em resina catiônica forte foi inicialmente desenvolvido pela Divisão de Radioquímica⁽¹⁰⁾ e posteriormente pela Divisão de Engenharia Química do I.E.A.⁽¹⁾. Tem por objetivo a purificação do urânio para preparação de combustível nuclear. O processo inicia-se com a dissolução do concentrado (diuranato de sódio - DUS), para obter soluções impuras de nitrato de urânio e transformá-las em soluções puras de sulfato de urânio com a posterior precipitação em diuranato de amônio, que fecha o ciclo de operações do sistema.

Pela tecnologia deste processo, as impurezas vão sendo eliminadas desde o início, com a dissolução do concentrado⁽²⁾ e nas etapas sucessivas, culminando na operação das colunas de resina trocadora de íons, onde o urânio, já com elevada pureza, é eluído com sulfato de amônio. As perdas de urânio no processo, são significativas e, portanto, computáveis, até a operação de eluição (inclu-

sive).

Considerando que as perdas de urânio surgem em cada etapa do processo, convém descrevê-lo, de modo sumário, para avaliação parcelada dessas perdas. A Figura 1 apresenta o fluxograma correspondente.

PURIFICAÇÃO de URÂNIO p/ TROCA- IÔNICA
DEMONSTRAÇÃO ESQUEMATICA DAS PERDAS DE U
NO PROCESSO. Período de 8 hs = 41 kgs de U (=60kgs DUS)



^a BT = "BREAKTHROUGH" (quando começa a aparecer Urânio no efluente.)

FIG. 1

Foi tomado como referência o ciclo de purificação relativo a 60 kg do concentrado (DIURANATO DE SÓDIO - DUS), contendo cerca de 68% de urânio (valor médio) = 41 kg de U.

As etapas serão mencionadas por ordem de operação, com os valores das perdas apuradas conforme relatadas no trabalho original⁽¹⁾.

1 - Dissolução fracionada

O material de partida é o diuranato de sódio (DUS), obtido pelo processamento industrial da areia monazita⁽⁸⁾, que contém tório, terras raras, ferro, silício e fósforo, além de outras impurezas em menor grau: o DUS é tratado com ácido nítrico por dissolução fracionada, de tal modo que uma parte daquelas impurezas permanece em suspensão enquanto que o urânio é dissolvido. Demais detalhes desta técnica foram já publicados⁽²⁾. A solução, deficiente em ácido (pH = 1,5) é filtrada, retendo na torta impurezas insolubilizadas e muito pouco urânio.

Valores médios da torta:

- Pêso da torta úmida: 3000 g
- Umidade: 55 %
- Urânio na torta seca: 7,5% (aprox. 100 g de U)

2 - Descontaminação do Tório e Terras Raras por precipitação com ácido oxálico

O filtrado da operação anterior (nitrato de urânio) é, em seguida, tratado com solução de ácido oxálico para precipitar o Tório e as Terras Raras (Th + TR), com o que se consegue atingir, em média, 96% de descontaminação. O precipitado de oxalatos de Tório e Terras Raras é separado por filtração e apresenta os seguintes valores médios:

- Pêso úmido: 800 g

- Umidade: 35 %
- Urânio na torta seca: 19 % (aprox. 100 g de U)

3 - Complexação por EDTA

A descontaminação de impurezas nas duas operações anteriores, embora significativas, não são completas, razão pela qual a solução de nitrato de urânio (o filtrado anterior) deve ser enviada às colunas de resina trocadora de íons para a purificação final. A resina, sendo do tipo catiônico, fará a adsorção de cátions. Portanto, as impurezas ainda existentes na forma catiônica devem sofrer uma complexação para a transformação dos cátions em espécies aniônicas, para não serem retidas pela resina. O agente complexante usado é o ácido etileno-diamino-tetra acético (EDTA) que é solubilizado em meio alcalino e juntado à solução de nitrato de urânio. Em seguida a solução é tratada com hidróxido de sódio 5M até atingir pH 2,2 - 2,6. Desta forma, a solução já complexada, está pronta para ser enviada às colunas de resina. Porém, como durante a complexação surge uma leve turvação, a mistura é filtrada. Os valores médios do resíduo separado são dados abaixo:

- Peso da torta úmida:.....3000 g
- Umidade: 52 %
- Urânio na torta seca: 32 % (aprox.460 g de U)

4 - Purificação nas colunas trocadoras de íons

A operação de purificação nas colunas se desenvolve pelo princípio de sorção do íon urânio (UO_2^{++}) na resina, seguida da eliminação das impurezas e urânio intersticial por lavagens apropriadas e finalmente, eluição do urânio com sulfato de amônio.

É nesta operação que o urânio alcança elevada pureza, mas é aqui, também, onde se verifica a maior porcentagem de perda de urânio no processo.

A operação de descontaminação nas colunas de resina se processa em várias etapas, quase todas com perda de urânio, as quais passamos a analisar:

a) Carga das colunas

São percolados 160-175 litros de solução de nitrato de urânio a 75 g U/l (\approx 13,125 kg de U) por coluna, nas 3 unidades da planta piloto, simultaneamente, operando em paralelo, e igual portanto, a $3 \times 13,125 = 39,375$ kg de U.

O efluente de cada coluna se divide em duas frações:

- fração 1 = 80 litros iniciais que contêm urânio em quantidade desprezível (menor que 20 ppm) e que vão ao esgoto.
- fração 2 = 95 litros, com valor médio de 1,4 g U/l = 134,0 g num total de $3 \times 134 = 402$ g U, que são enviados a um tanque apropriado para recuperação.

b) Lavagem das colunas com água deionizada

Após a carga, cada coluna é lavada com 100 litros de água deionizada, para eliminar o urânio intersticial existente entre os grãos de resina. Então, serão $100 \times 3 = 300$ l, com a concentração média de 4,3 g U/l = 1290 g de U.

Observe-se que nesta fase, a perda de urânio já se elevou por um fator de mais de 3 em relação às maiores perdas anteriores.

c) Lavagem das colunas com solução de ácido nítrico 0,2M

Esta lavagem das colunas é necessária para eliminar algumas impurezas, notadamente o fósforo (como fosfatos), que se mos-

trou particularmente difícil de ser eliminado, exigindo grandes volumes de solução de lavagem, ocasionando a maior perda de urânio de todo o sistema. Nesta etapa são usados 800 l. de solução HNO_3 0,2 M por coluna, num total de 2400 l numa concentração média de 1.0 g U/l, ou sejam 2400 g de U.

Eluição

Após a lavagem com HNO_3 0,2M, o urânio de cada coluna é eluído com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,0M.

O eluído de cada coluna é dividido em duas partes:

- Eluído 1: com cerca de 50 litros e contendo em média, 0,5 g U/l, mas que não é aproveitado por representar um material intersticial proveniente da lavagem da coluna com solução de ácido nítrico 0,2 M (operação anterior). Este urânio, totalizando em média 75 g para as três colunas, é enviado a um tanque especial para posterior aproveitamento.

- Eluído 2: entre 200 e 250 litros de sulfato de Urânio de elevada pureza, é totalmente aproveitado na operação de precipitação do DUA. O urânio que permanece na fase final da eluição é de muito baixa concentração (< 20 ppm) e não é considerado aqui como perda para fins de computação.

CÓMPUTO DAS PERDAS DE URÂNIO NO PROCESSO DE TROCA-IÔNICA

Dissolução fracionada do DUS	100 g de U
Descontaminação por ácido oxálico	100 g de U
Complexação com EDTA	400 g de U

Colunas

Operação carga (saturação)	400 g de U
Lavagem com água deionizada	1290 g de U

Lavagem com ácido nítrico 0,2M	<u>2400 g de U</u>	4090 g de U
Eluição: eluído 1		<u>75 g de U</u>
	SOMA	4765 g de U

$$\% \text{ de perda no processo} = \frac{4765 \text{ g}}{41.10^3 \text{ g}} = 0,117 = 11,7\% \text{ (valor médio)}$$

$$\text{Rendimento (médio)} = 100 - 11,7 = 88,3\%$$

Deve-se notar que a percentagem de perda na operação 4 (colunas trocadoras de íons), é válida para as condições estudadas no processo⁽¹⁾, isto é, relação de 1,15 litros de solução de nitrato de urânio a 75-80 g U/l, por litro de resina catiônica forte, a uma vazão de 120 l/h ou com velocidade aparente $V_a = 0,067 - 0,079 \text{ cm seg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Esta ressalva se faz necessária porque foram as condições que melhor se ajustaram ao processo e indicadas, inclusive, para uso industrial. A modificação de qualquer daqueles parâmetros poderá conduzir a resultados diferentes do que aqueles relatados neste trabalho.

A operação de troca-iônica é muito flexível. Pode-se variar o volume de solução de carga na coluna, ou a concentração de U na solução; pode-se variar a velocidade de vazão nas colunas, e outros parâmetros. Porém, nem todas essas variações resultam em operações economicamente aceitáveis. Há sempre um ponto de equilíbrio, que representa um conjunto de parâmetros otimizados para o processo. Os dados referentes às perdas acima, giram em torno desse ponto.

III- O RENDIMENTO EM URÂNIO NA EXTRAÇÃO COM 35% TBP-VARSOL EM COLUNAS PULSADAS

A purificação industrial de urânio por extração com solvente em colunas pulsadas, já vem de longa data (1954), como por exemplo, a montagem da refinaria de Fernald, no Estado de Ohio (USA)

operada pela National Leads Co., e, em 1957, a usina de Weldon Springs, no Missouri, pertencente à Mallinckrodt Chemical Works⁽³⁾. Mais tarde, surgiram refinarias desse tipo no Canadá e França, que desenvolveram essa técnica com muita precisão, principalmente na França, onde existem dois grandes centros: o de Bouchet (operado até recentemente pelo Commissariado de Energia Atômica da França), e o de Malvesi, pertencente a uma empresa mista.

A refinaria do Centro de Bouchet produzia cerca de 500 toneladas/ano, enquanto a de Malvesi tem capacidade nominal de 1000 toneladas/ano⁽⁴⁾. Ambas utilizando colunas pulsadas no processo de purificação.

No processo de troca-iônica por resina catiônica, a descontaminação das impurezas se inicia com a dissolução do concentrado (DUS), progredindo a cada fase, etapa por etapa. A purificação por colunas pulsadas, tem, na operação das colunas, a sua principal fase de purificação, depois da eliminação do silício na operação da dissolução do concentrado. Desta forma, as perdas em urânio de todo o processo se concentram, principalmente, no funcionamento adequado das colunas pulsadas.

Estas colunas são equipamentos muito difundidos na extração e purificação do urânio pelo sistema de solventes. Elas variam de tipo conforme o usuário, principalmente na geometria das perfurações internas das placas, diâmetro dos furos, etc, todas, porém, baseadas no princípio de diferença de densidades das correntes líquidas, princípio de contactação em contra-corrente e da pulsação dos líquidos internos, com o fim de aumentar a área de contacto entre as duas fases.

Uma operação completa de purificação utiliza, normalmente, coluna de extração, coluna de lavagem e coluna de reextração.

Extração

Como a perda de U nesta operação decorre, de uma maneira significativa, das características de funcionamento da coluna respectiva, é conveniente, para o objetivo em vista, estabelecer as condições de concentrações e vazões que regem uma extração quase completa, considerando-se a amplitude e frequência de pulso adequados à operação.

Na operação de extração, o rendimento em uma coluna pulsada de n estágios, pode ser expresso por ⁽⁶⁾

$$R_n^U = \frac{U_1^{org}}{U_0^{aq}} = \frac{S^U}{(1+S^U)} \quad (1)$$

sendo $S^U = E_1^U + E_1^U E_2^U + \dots + E_1^U E_2^U \dots E_n^U$ (2)

e, no estágio m

$$E_m^U = K_m^U \frac{v_m^{org}}{v_m^{aq}} = \frac{U_m^{org} \cdot v_m^{org} / v_m^{aq}}{U_m^{aq}} = \frac{U_m^{org}}{U_m^{aq}} \quad (3)$$

onde U_1^{org} = urânio na fase orgânica na saída da coluna

U_0^{aq} = urânio na fase aquosa na entrada da coluna

K^U = coeficiente de distribuição do urânio

E^U = fator de extração do urânio.

Vemos, então, que o rendimento na extração do urânio em uma coluna pulsada de n estágios depende, além do número de estágios

n e dos coeficientes de distribuição K^U , também da relação de volumes entre as fases orgânica e aquosa (eq. 3 a e b). Em valores numéricos, podemos considerar na extração, um rendimento normal da coluna de 99,8 a 99,9%⁽³⁻¹³⁾, sendo que a usina francesa de Malvesi chega a ultrapassar 99,99%⁽⁴⁾. A perda máxima admitida é da ordem de 0,2%.

Na unidade piloto do IEA, a coluna de extração opera normalmente com os seguintes dados:

Fase Aquosa (FA) - Nitrato de urânio

Vazão = 25 l/h
Concentração em Urânio = 270 g U/l
Urânio transportado por hora..... = 25 x 270 = 6750 g/U

Fase Orgânica (FO) - TBP-VARSOL 35% V

Vazão = 50,5 l/h
Relação de Volumes = $v^{org}/v^{aq} = \frac{50,5}{25} = 2,02$
Valor de K^U = $\frac{U_1^{org}}{U_0^{aq}} = \frac{135}{270} = 0,5$

Lavagem

A finalidade desta operação é lavar a fase orgânica (FO) proveniente da coluna de extração para eliminar as impurezas residuais, não descontaminadas na extração, de modo que o urânio existente adquira as características de pureza nuclear exigidas.

Esta operação é feita em uma coluna de 3-4 estágios, onde a fase orgânica a ser lavada flue em contra-corrente com uma solução aquosa apropriada, que, no nosso caso e em algumas refinarias,

é apenas água deionizada.

No desenvolvimento desta etapa, uma certa quantidade de urânio é extraída da fase orgânica que está sendo lavada, para a fase aquosa. Disto resulta uma queda no rendimento do processo, não recuperado nas operações subsequentes. Nas condições mais favoráveis e, portanto, admitindo-se valores teóricos, a solução carregada de Urânio (fase orgânica) entra na coluna de lavagem (em nossa usina piloto), com cerca de 134,75 g U/l e, após o contacto com a solução de lavagem, abandona a coluna com cerca de 110-115 g U/l ou seja, um valor médio de 112,5 g U/l, perdendo, portanto, para a solução de lavagem, 22,5 g U/l, que correspondem a cerca de 16%. Esse urânio em nossa planta piloto é levado com a solução de lavagem a um tanque apropriado, para posterior aproveitamento na solução de nitrato de urânio que vai alimentar a coluna de extração. Na usina de Malvesi (França), a solução de lavagem é injetada no topo da coluna de extração para recirculação⁽⁵⁾, e na refinaria de Port Hope (Canadá) ela é lançada de retorno ao tanque de digestão do concentrado⁽⁹⁾.

De qualquer forma, este urânio é subtraído da solução que segue o seu curso no processo de purificação. O seu reingresso no circuito não é para "compensar" a perda sofrida na coluna de lavagem, como pode parecer à primeira vista, mas, apenas para reaproveitar o urânio extraído naquela operação, juntamente com as impurezas.

A quantidade de urânio retirada da circulação na etapa de lavagem, a ser recirculado, é deduzida da concentração da solução de nitrato de urânio na alimentação da coluna de extração, afim de ser mantida a relação requerida pelo coeficiente de distribuição K^U entre as fases em equilíbrio (eq. 3 a). Vamos apresentar um exemplo:

Deve-se fornecer à coluna de extração, uma solução de nitrato de urânio ajustada para 270 g U/l, com vazão de 25 litros/hora.

Sabe-se que, para uma extração completa deve ser satisfeita a relação (6-11)

$$E_n^U = K_n^U \cdot v_{aq}^{org} > 1 \quad (4)$$

sendo

E_n^U = Fator de extração no estágio n

K_n^U = Coeficiente de distribuição entre as fases no estágio n

v_{aq}^{org} = Relação de volumes entre as fases (FO:FA)

Operando a fase orgânica próxima ao seu ponto de saturação (85-90%) teremos para a FO = 135 g U/l

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

Para $E_n^U = 1$ (eq. 4) o número de estágios $n = \infty$ e a curva da concentração de U seguirá uma linha assintótica em relação ao eixo das abscissas. Na prática, E_n^U deve ser > 1 por menor que seja esse aumento. Portanto, para a demonstração do presente estudo poderemos considerar (em tese) $E_n^U = 1$.

Então, fazendo $E_n^U = 1$ (condição mínima), teremos, para a relação de volumes FO:FA

$$v_{aq}^{org} = \frac{E_n^U}{K_n^U} = \frac{1}{0,5} = 2$$

Isto quer dizer que, para cada litro de solução de FA devemos fazer entrar na coluna 2 litros da solução orgânica, de modo que, na relação de 1:2 (em volume) as 270 g U/l existentes originalmente na fase aquosa se distribuam nos 2 litros da FA à razão de 135 g U/l. Essas 135 g U/l na FO, portanto, serão sempre mantidas, desde que a FA de alimentação se mantenha com 270 g U/l, quer ela venha do tanque original, por injeção na entrada da coluna de extração (o que vem a dar na mesma), ou por qualquer outro artifício.

O retorno da FA de lavagem contendo urânio para ser recirculado, pode apresentar quatro alternativas:

- a) Injeção da FA da solução de lavagem na entrada da alimentação da coluna de extração (ponto A na figura 2) - Usada na Usina de Malvesi França ⁽⁵⁾

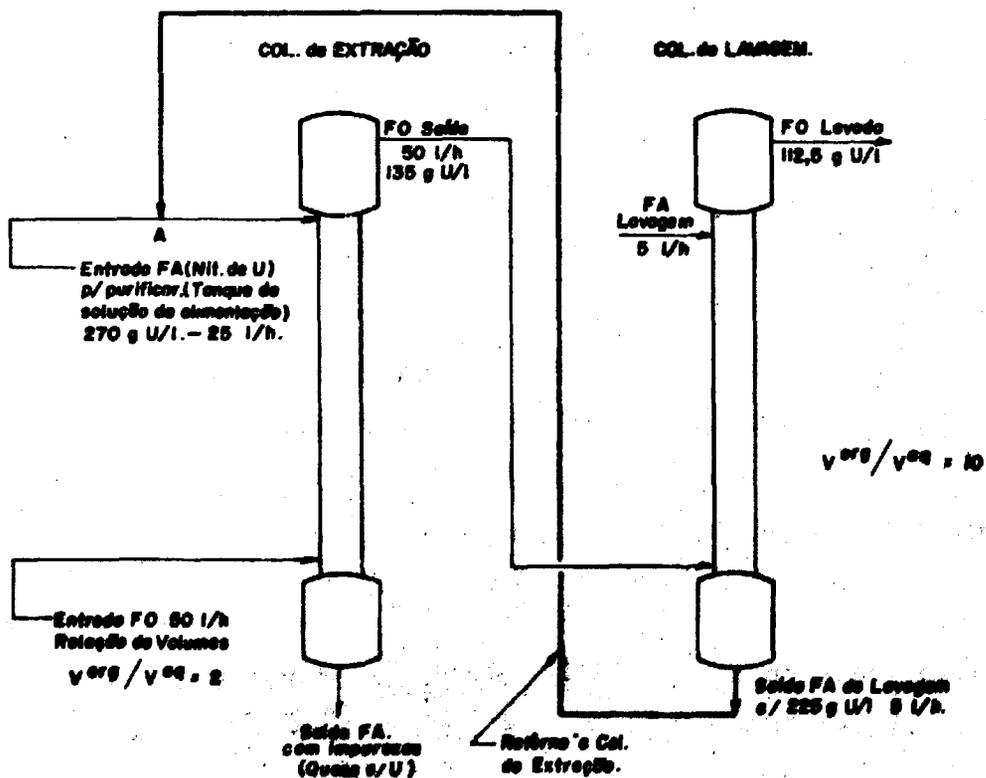


FIG. 2 - Retorno da fase aquosa de saída da coluna de lavagem p/ a col. de extração

- b) Colocar a etapa de lavagem sôbre a coluna de extração⁽¹⁴⁾ (fig. 3), sistema usado no Projeto Thorex.

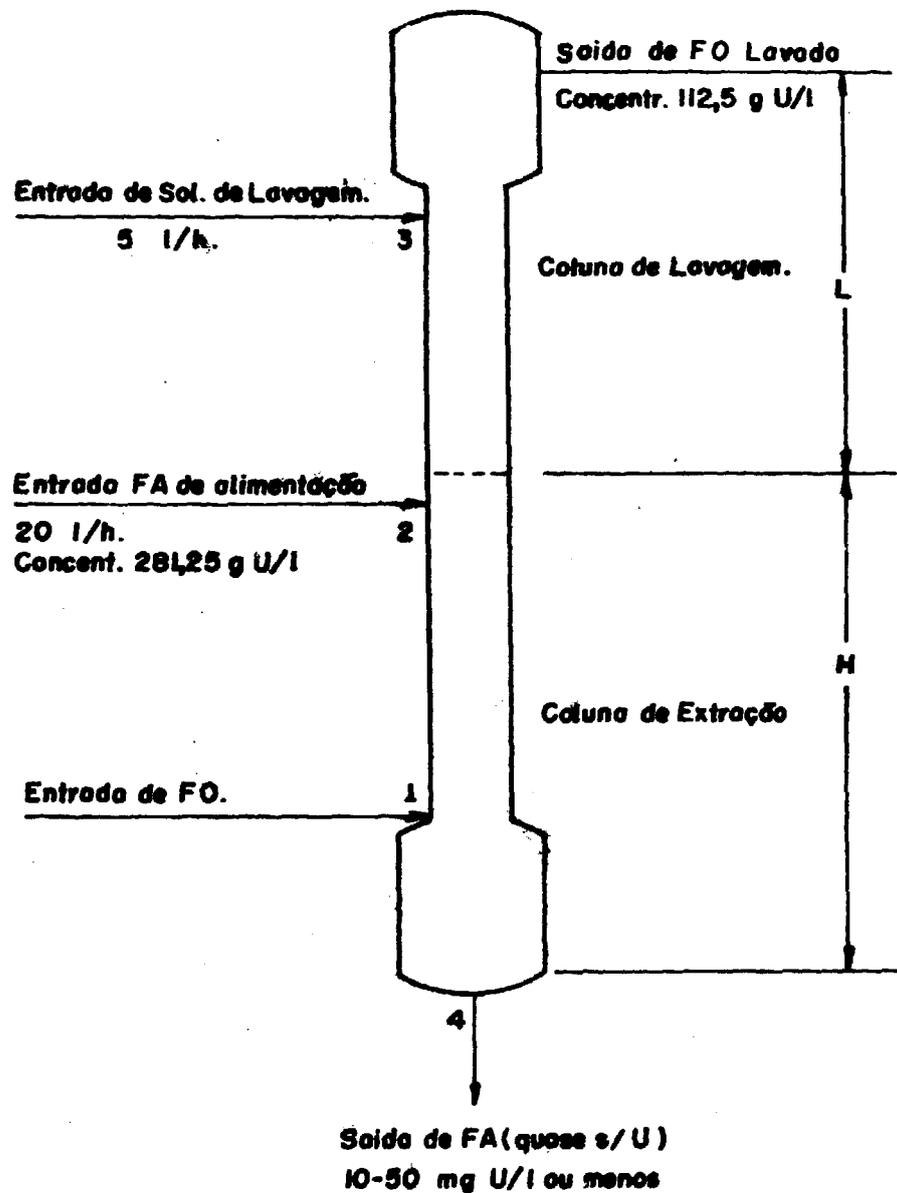


FIG. 3 - Coluna dupla (extração e lavagem)

- c) Retornando a solução de lavagem para um tanque intermediário para posterior acôrto no tanque de alimentação da coluna de extração (sistema usado na usina Pi lôto do IEA) (fig. 4).

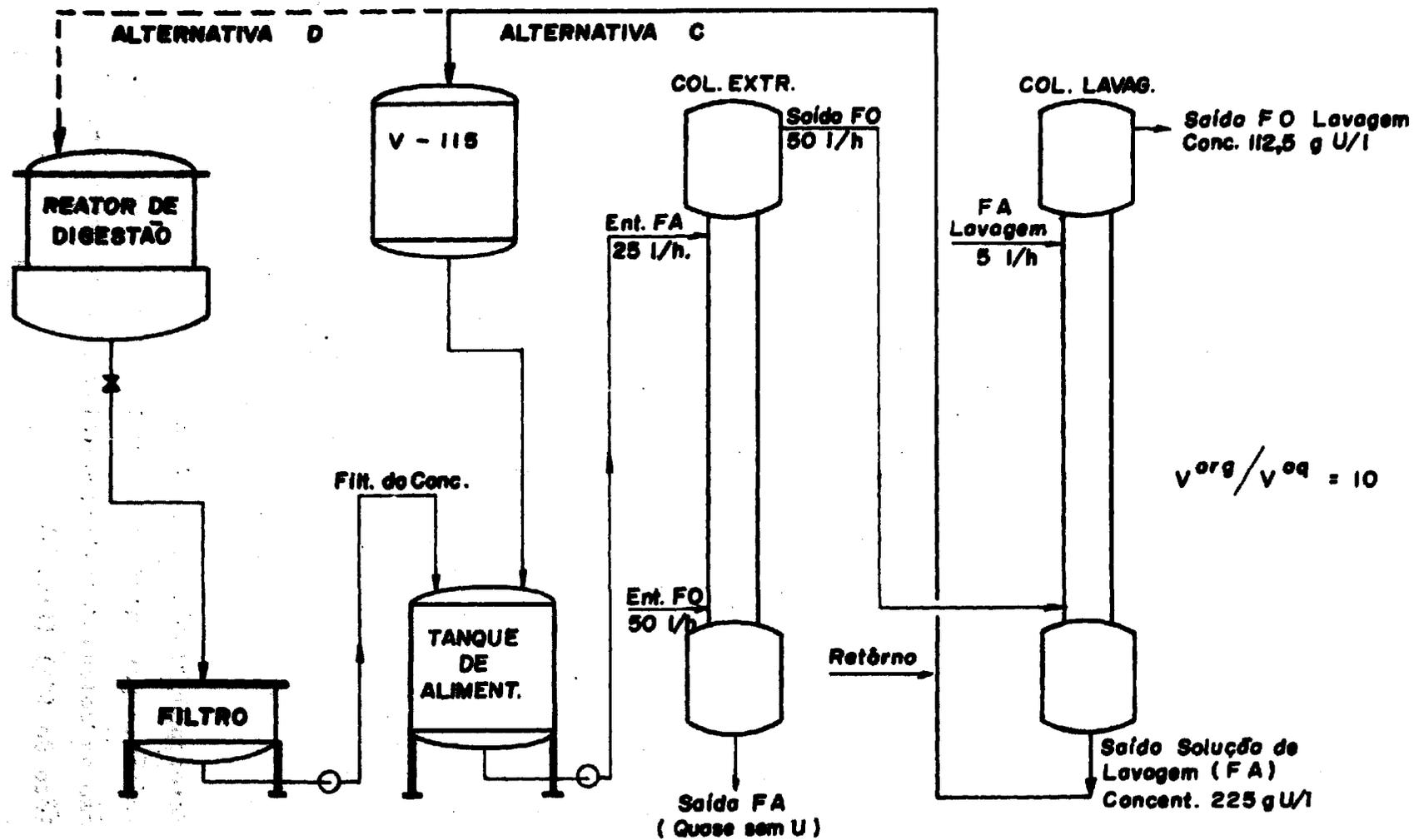


FIG. 4 - Retorno da fase aquosa de saída da coluna de lavagem.
 Alternativa C: Usina Pilôto do IEA
 Alternativa D: Usina Port Hope (Canadá)

- d) Retornando a solução da lavagem ao tanque de digestão do concentrado (dissolução do DUS) usado na Usina de Port Hope - Canadá⁽⁹⁾ (fig. 4).

Alternativa "a" - (fig. 2) - Se injetarmos a solução de retorno da lavagem sobre o fluxo alimentador de fase aquosa de nitrato de urânio na coluna de extração, a qual fôra ajustada para 270 g U/l (fig. 2), haverá uma alteração na concentração original segundo os cálculos abaixo:

Operação de extração: Urânio entrado na coluna, por hora = $25 \times 270 \text{ g U/l} = 6750 \text{ g/hora}$.

Operação de lavagem: Vazão da FO = 50 l/h
Vazão da FA = 5 l/h
 $v^{\text{org}}/v^{\text{aq}} = 10:1$

Urânio transferido da FO para FA = 22,5 g U/l

Portanto, nos 5 litros da FA teremos $\frac{50 \times 22,5}{5} = 225 \text{ g U/l}$
ou um total de $5 \times 225 = 1125 \text{ g de U}$.

Para injetarmos os 5 litros do retorno da solução de lavagem no fluxo de alimentação da FA da coluna de extração, teríamos

$25 + 5 = 30 \text{ litros}$, ou $6750 + 1125 \text{ g} = 7875 \text{ g de U}$

com uma concentração resultante de

$$\frac{7875}{25 + 5} = 262,5 \text{ g U/l}$$

Para ser mantida a mesma concentração de U na FO da coluna de extração, de 135 g U/l, como condição necessária para máxima descontaminação de impurezas, o novo coeficiente de distribui-

ção K^U seria (eq. 5)

$$K^U = \frac{U_1^{org}}{U_o^{aq}} = \frac{135}{262,5} = 0,513$$

Mas, a nova vazão da FA, que foi acrescida da injeção dos 5 litros/h vindos da lavagem, ficou alterada: $25 + 5 = 30$ l/h, enquanto que a vazão da FO permaneceu constante ($= 50$ l/h), e a nova relação de vazões (volumes) entre as fases seria (eq. 6)

$$v_{aq}^{org} = \frac{50}{30} = 1,67$$

Levando estes novos valores de K^U e v_{aq}^{org} à eq. (4), teremos

$$E^U = 0,513 \times 1,67 = 0,856 < 1$$

Como a condição para uma extração completa (quase) é ser $E^U \geq 1$ (eq. 4), o resultado acima significa que a extração será incompleta, com perda de urânio pela FA de saída da coluna, e, portanto, inoperável.

Então, para serem mantidas as condições impostas pela eq. 4, teremos de reajustar o valor da concentração de urânio alimentador da coluna de extração e a sua vazão:

- Reajuste da concentração e volume:

Se os 5 litros da FA de saída da coluna de lavagem que são recirculados para a extração, transportam 1125 g U/l, a FA de entrada da coluna de extração, para manter as condições programadas para a operação de extração, deverá reduzir a sua vazão para $25-5 = 20$ l/h e com um valor de urânio transportado de

6750 - (5 x 225) = 5625 g de U, e a concentração resultante de entrada será de

$$\frac{5625}{20} = 281,25 \text{ g U/l}$$

e as condições de operação seriam:

Nova razão da solução original = 20 l/h

Vazão da solução de retorno = 5 l/h

Volume total de alimentação = 25 l/h

Concentração da solução original = 281,25 g U/l

Quantidade de U transportado/h = 20x281,25 = 5625 g U

Concentração da solução de retorno = 225 g U/l

Quantidade de U transportado/h = 5 x 225 = 1125 g U

SOMA 6750 g U

A fase orgânica (FO) continua com a vazão de 50 l/hora.

Com estas correções, a coluna de extração poderá funcionar dentro da programação e de acordo com a eq. 4.

À primeira vista, parece que a perda foi compensada ou que ela não existe, porque o material que deixa a coluna de lavagem retorna à entrada da coluna de extração, e o ciclo se repete continuamente, quase sem perda de urânio na FA que deixa a coluna de extração. Mas, um exame mais atento, nos mostra o seguinte:

- O volume da FA de entrada de alimentação para a coluna de extração foi reduzido de 25 para 20 litros/hora. Estes 5 litros transportavam 5 x 270 = 1350 g U/h, sendo substituídos por outros 5 litros que transportam 5 x 225 = 1125 g U/h, mas retirados da FO lavada e que se dirigia para o final do processo na coluna de reextração.

Portanto, a operação de retorno de urânio para recirculação deve ser considerada como queda de rendimento do processo, por que a coluna de extração deixa de admitir uma quantidade maior de urânio por unidade de tempo, em detrimento do urânio a ser recirculado.

Na demonstração acima vemos que o urânio na solução original admitido por hora na coluna de extração é 5625 g e o urânio que sai pela fase orgânica da coluna de lavagem (lavado) é também, $50 \times 112,5 \text{ g/l} = 5625 \text{ g}$, dando a nítida impressão de que não houve perda na operação. Mas observe-se, que a coluna opera com 6750 g/h de urânio total, mas que são 5625 g U/h são purificados.

Na coluna de lavagem, a FO de saída (lavada), deixa a coluna com apenas 112,5 g U/l (média), e nos 50 l/h teremos $50 \times 112,5 = 5625 \text{ g}$ contra as 6750 g de U que entram, por hora, na coluna de extração.

Então, o rendimento da operação é de

$$\text{Rendimento} = \frac{U \text{ na saída da FO da col. lavag.}}{U \text{ na entrada do processo}} = \frac{5625}{6750} = 83,5\%$$

Uma demonstração matemática simples, pode ter o seguinte desenvolvimento.

Designando:

A = massa de urânio que entra na coluna de extração por hora = $25 \text{ l/h} \times 270 \text{ g U/l} = 6750 \text{ g U/hora}$

n = número de horas

Q = nA (massa de urânio operada em n horas)

P_E = perda de urânio na operação de extração (0,2% sobre $6750 \text{ g U/l} = 13,1 \text{ g/h}$)

$$P_L = \text{perda de urânio na operação de lavagem} = 22,5 \text{ g U/l} \\ = 22,5 \times 50 = 1125 \text{ g U/h} (= FA = 5 \times 225 = 1125 \text{ g U/h})$$

Q' = massa de urânio lavado que flue pela fase orgânica da coluna de lavagem em n horas

Operando com estes valores, que são os que atuam num sistema de extração sem reciclagem direta sobre a extração (caso do IEA) o rendimento da operação é dado por

$$\eta = \frac{Q'}{Q} = \frac{n(A - P_E - P_L)}{nA} = \frac{nA}{nA} - \frac{n(P_E + P_L)}{nA} = 1 - \frac{P_E + P_L}{A} \quad (6)$$

Substituindo por seus valores

$$\eta = 1 - \frac{P_E + P_L}{A} = 1 - \frac{13,1 + 1125}{6750} = 0,832 = 83,2\%$$

$$\therefore \eta = 83,2\%$$

Admitindo-se o processo de reciclagem direta da fase aquosa de lavagem contendo U para ser injetado à entrada da coluna de extração, conforme usado na refinaria de Malvesi^(5,15), e de acordo com a alternativa "a" do presente trabalho teremos o seguinte desenvolvimento:

Chamemos A' , a massa de urânio que deixa de entrar na coluna de extração para dar lugar ao retorno da FA da lavagem = $5 \text{ l/h} \times 270 \text{ g U/l} = 1350 \text{ g U/h}$

Q_I = massa de urânio entrada na coluna de extração em n horas.

Q_I' = massa de urânio saída na FO da coluna de lavagem em n horas.

teremos então:

$$Q_R = n (A-A') + P_L \quad e$$

$$Q'_R = n (A-A') + P_L - P_E - P_L = n (A-A') - P_E$$

donde o rendimento

$$\eta' = \frac{Q'_R}{Q_R} = \frac{n (A-A') - P_E}{n (A-A') + P_L} = \frac{(6750 - 1350) - 13,1}{(6750 - 1350) + 1125} =$$

$$\frac{5387}{6525} = 0,825 = 82,5\% \quad (7)$$

$\eta' = 82,5\%$

Observamos que o rendimento no caso da reciclagem é levemente menor, isto é, a perda é um pouco maior, o que está de acordo com o desenvolvimento numérico do texto, por que houve a substituição de 5 l/h a 270 g U/l por outros 5 l/h a 225 g U/l vindos da fase de lavagem.

Como vemos pelo desenvolvimento acima, na realidade não houve nenhuma compensação, mas apenas, a recirculação do material que foi subtraído do produto lavado, em detrimento do material novo que poderia ter entrado na coluna de extração com a solução original, mas que não o foi para ceder seu lugar ao material a ser recirculado.

Alternativa "b" - (fig. 3) - Colocar uma coluna de lavagem sobre a coluna de extração.

Esta alternativa visa descarregar a FA da solução de lavagem direta e continuamente na coluna de extração. A FO de saída da coluna de extração, por efeito de diferenças de densidade, tende a subir, passando para a coluna de lavagem (prolongamento da coluna de extração), colocada na parte superior (L), onde se encontra a solução de lavagem que é injetada mais acima, pelo ponto 3 (ver fig. 3), (Processo Thorex)⁽¹⁴⁾.

A FA de alimentação contendo urânio a ser purificado entrando pelo ponto 2 e deixando, continuamente, a coluna pela parte inferior (ponto 4) quase sem urânio, dá a impressão de que a operação não tem perdas.

Entretanto, a perda é exatamente a mesma que na alternativa "a", pelas mesmas razões já expostas. É, apenas, um modo elegante, sob o ponto de vista de engenharia, de situar o problema eliminando bombas, tubulações, etc, dando mais continuidade à operação. Todos os cálculos feitos para a alternativa "a" são válidos aqui.

Alternativas "c" e "d" - (fig. 4) - Estas alternativas podem ser consideradas como uma só, porque, enquanto a alternativa "c" preconiza o lançamento da solução de lavagem, ao sair da respectiva coluna, para um tanque intermediário (o V. 115 no caso da Usina Pilôto do I.E.A. - Fig. 4) para posterior aproveitamento no tanque de alimentação da coluna de extração, a alternativa "d" lança essa mesma solução no reator de digestão do concentrado, também para posterior aproveitamento do urânio na coluna de extração (método adotado pela Usina de Port Hope - Canadá⁽⁹⁾).

Em qualquer destas duas alternativas a perda é calculada de acordo com a eq. (6).

Na tabela abaixo, pode-se observar as perdas ocorridas

na etapa de lavagem em algumas operações efetuadas na Usina Pilôto de Purificação de Urânio por extração com solvente em colunas pulsadas do I.E.A.. Deve-se fazer uma ressalva de que a perda média reduziu-se a 13,8% porque a Usina, sendo para fins experimentais, em escala pilôto, variava propositadamente as concentrações de U na FO da coluna de Extração entre amplos limites, em busca de informações sôbre o processo. Entretanto, pode-se observar que, quanto mais alta a concentração da FO de entrada na etapa de lavagem, maior a perda de urânio.

Esta tabela, que mostramos apenas a título ilustrativo, não invalida, portanto, os conceitos emitidos na pag. 12 (lavagem) sôbre a perda dos 16%. O aumento da relação FO:FA na coluna de lavagem também pode reduzir esta % de perda, mas em detrimento do grau de descontaminação das impurezas, o que depende, em última análise, do tipo de material de partida disponível e das condições finais de pureza exigidas.

PERDAS DE URÂNIO NA ETAPA DE LAVAGEM NA USINA PILOTO DO I.E.A.

Rel. Volumes $V_{org}/V_{aq} = 10$

Nº da Op.	U_0^{org} (g/l)	U_1^{org} (g/l)	U retido na FA de lav. g/l	Perda de U %
6	138	114	24	17,4
7	125	110	15	12,0
8	133	115	18	13,5
14	121	104	17	14,0
17	121	106	15	12,4
18	130	110	20	15,4
25	122	107	15	12,3
				Média-13,8%

Perdas na etapa de reextração

Nesta etapa, tal como na extração, as perdas são mínimas, admitindo-se normalmente, perdas até 0,5% (~ 0,550 g/l). Na usina francesa de Malvesi, relata-se um urânio residual na FO da ordem de 50 mg/l⁽⁴⁾ e na Usina de Degussa (Alemanha) admite-se uma perda, nesta etapa, de 1-2 g/l⁽¹²⁾ (> 1%). (Este urânio é reaproveitado por ulterior tratamento da FO, do mesmo modo como na Usina Pilôto do I.E.A.).

CÔMPUTO DAS PERDAS DE URÂNIO NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR COLUNAS PULSADAS

Recapitulando as perdas analisadas acima, verificamos que:

- Perda na Col. de Extração = 0,2% (máximo)
- Perda na Col. de Lavagem = 16,0% "
- Perda na Col. de Reextração = 0,5% "
- Total = 16,7% máximo

Se num período de 8 horas alimentarmos a coluna de extração com 200 litros de solução de nitrato de urânio a 270 g U/l (54 kg de U), no mesmo tempo teremos recolhido, no final das operações, cerca de 16,7% menos (0,2 + 16 + 0,5 = 16,7) ou sejam 54,0 - 9,2 = 44,8 kg de urânio de pureza nuclear, e o rendimento do processo terá sido:

$$100 - 16,7 = 83,3\%$$

Mesmo operando a quente a coluna de reextração (a temperatura elevada favorece a reextração), fica-se sempre na dependência da concentração do urânio que sai na fase orgânica da etapa de lavagem, permanecendo válida a eq. (4), para a operação de reextração.

Uma das maneiras de se evitar essa queda de rendimento no processo, seria suprimir a fase de lavagem ou lançar mão de algum artifício tecnológico que permitisse a utilização do urânio retirado na etapa de lavagem, sem o seu retôrno ao ponto de partida, isto é, à coluna de extração. Como isso ainda não é possível nas condições atuais da tecnologia da purificação do urânio em colunas pulsadas (conceito também válido para os misturadores-decantadores), em face do elevado grau de pureza exigido, o problema da diminuição em rendimento deve ser levado na conta de "quota de sacrifício" pelo alto grau de descontaminação que o processo proporciona a quase todos os elementos que constituem as impurezas do urânio.

É possível que essa percentagem, hoje, seja menor, já que se desconhecem eventuais aperfeiçoamentos que cada usina possa ter introduzido na tecnologia específica da operação "lavagem".

CONCLUSÃO

Pela análise das perdas em urânio ocorridas nas várias fases dos dois processos, conclue-se que, em rendimento final nas condições atuais, o processo de resina por troca-iônica é o que apresenta maior rendimento. Voltamos a insistir que estamos nos referindo à comparação numérica dos resultados obtidos, sem nos determos nos processos em si. Não são levados em conta aqui, os méritos ou deméritos de qualquer dos processos. Apenas comparamos os 11,7% do urânio que não chegam ao final do processo, no ciclo de operações do sistema de troca-iônica, com os 16,7% do sistema de colunas pulsadas obtidas em nossa usina pilôto e de acôrdo com a literatura especializada. Aliás, a literatura é neste particular, bastante obscura. Talvez por ser êste um ponto crítico no sistema de extração com solvente por colunas pulsadas, as informações disponíveis sôbre a "operação lavagem" são muito evasivas e omissas.

No processo de troca-iônica por resina catiônica forte, há, também, um estrangulamento na fase de lavagem na operação das colunas, e que é representado por um grande volume de solução de ácido nítrico 0,2 M para eliminação do fósforo, e que acarreta a maior queda de rendimento do processo.

Em face dos resultados aqui analisados e que mostraram perdas acentuadas em setores das duas tecnologias, nos parece oportuno sugerir o prosseguimento dos estudos em ambos os processos, com o fim de se obter substanciais aperfeiçoamentos que nos levem a reduzir a um valor desprezível as perdas abordadas no presente trabalho.

ABSTRACT

The losses of nuclear grade uranium are analysed for two different purification systems: the ion exchange purification system using strong cationic resin and the pulsed column solvent extraction system, using TBP-Varsol 35% (v/v).

In the first process, which is in operation at the IEA Chemical Engineering Division, all the uranium losses^(*) were computed from the beginning of the process, step by step, until the final point, from which we obtain a certain value that reaches 11,7% as the total losses.

In the second process, a yield analysis was done in the extraction step, being continued at the scrub step where the highest loss percentage is encountered.

At the stripping step, we conclude the study of all analyses, to prove that the uranium losses at the scrubbing step can not be recovered, what allow us to consider about 16,7% as the total loss for the solvent extraction process.

In the conclusion of the analysis derived from presented values, we make an exception concerning to the purification methods used in each process, which were not discussed on the present work.

(*) In fact, it is not a loss of uranium but a yield losses process. The uranium which is not used, come back to the first step of the process.

RÉSUMÉ

Cet étude analyse les pertes d'uranium de pureté nucléaire survenues au cours de deux différents procédés de purification: le procédé par colonnes d'échange ionique chargées de résine cationique forte et le procédé d'extraction par solvant (TBP-Varsol 35%) en colonne pulsée.

Dans le procédé d'échange ionique employé par la Division de Génie Chimique de l'Institut d'Énergie Atomique de São Paulo on a computed toutes les pertes d'uranium^(*) que surviennent depuis le début de procédé, en passant par chaque phase et jusqu'à la fin, ayant obtenu comme résultat 11,7%.

Dans le procédé d'extraction par solvant en colonne pulsée, on a analysé le rendement de l'opération d'extraction aussi bien que celui de l'opération de lavage, étant donné que dans cette dernière étape on observe le plus élevé pourcentage de perte au cours du procédé^(*).

En passant à l'étape de réextraction, on finit cet étude en prouvant que la perte d'

uranium par lavage ne peut être équilibrée, ce qui nous mène à considérer le rendement du procédé comme étant de 83,3%.

Comme conclusion de l'analyse et considérant les résultats présentés, on recommande que les méthodes de chaque procédé soient envisagées sous une certaine réserve, une fois qu'elles n'ont pas été discutées dans ce même travail.

(*) En vérité il ne s'agit pas d'une perte, mais plutôt d'une réduction de rendement. L'uranium perdu au cours du procédé est réemployé totalement, en passant à nouveau par la même série d'étapes.

REFERÊNCIAS

- (1) - Alcídio Abrão e J.M. França Jr. - "Usina Pilôto de Purificação de urânio por resina troca-iônica"- Publ. IEA nº 219 (1970).
- (2) - Alcídio Abrão e J.M. França Jr.- "Preparation of Clear Uranyl-nitrate solution by fractional dissolution of sodium-diuranate" - Materials Technology - An Inter-American Approach - San Antonio - Texas - USA - May 20-24 - 1968.
- (3) - Harrington - Ruehle - "Uranium Production Technology"- ed. Van Nostrand, 1950 - pg. 151.
- (4) - M. Blanvillain - "La Raffinage de l'Uranium à l'Usine de Malvesi". Bull. d'Inf. Scientif. et Technique (C.E.A.) (jan-maio 1964) - pg. 69.
- (5) - K.J. Bril - "Relatório de Viagem de Estudos" -1963 (não publicado).
- (6) - K.J. Bril e P. Krumholz - "Prod. de urânio nuclearmente puro. Estudo da Descont. de U do Th pelo processo de extração com TBP" - 3º Congr. Inter-Amer. Symposium Peaceful Appl. Nucl. Energy - Rio de Janeiro 1960 - Ed. Pan. Am. Unio.
- (7) - K.J. Bril - "Usina Pilôto de urânio nuclearmente puro" IEA 1964 - pg. 3.28.

- (3) - P. Krumholz e F. Gottdenker - "Proceeding of the Intern. Conf. on Peaceful Uses of At. Energy" Genebra Vol. 3 - pg. 126 - 1955.
- (9) - J.C. Burger and J. Mc N. Jardine - "Canadian Ref. Prat, in the Prod. of Uranium Triox. by solv. Extraction with TBP"- Intern. Conf. Peaceful uses of Atomic Energy - 2nd. U.N. Prod. of Nuclear Mat. - Vol. 4 - Genebra, 1958.
- (10) - Fausto W. Lima e Alcídio Abrão - Prod. de compostos de Urânio atômicamente puros no I.E.A." - Publ. IEA nº 42 - 1961.
- (11) - P. Krumholz, K.J. Brill e N.V. Camargo - "Prod. de ThO_2 nucl. puro" LPO - 1 (não publicado).
- (12) - G. Wirths and L. Ziehl - "Special Probl. connected with the Prod. of Uranium Metal and Uranium Compounds" - 2nd U.N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of At. Energy - Genova , 1958 - Vol. 4 - pg. 16.
- (13) - J.M. França Jr. - "Usina Pilôto de purificação de urânio pelo processo de Col. Pulsada em funcionamento no IEA - São Paulo - (em preparação).
- (14) - F.R. Bruce - "The Thorex Process" - (TID-7534 - Symposium on the Reprocess of Irrad. Fuels - Belgium May 20-25, 1957, pg. 213).
- (15) - Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques - (C.E.A. - França) Fev. 1964, nº 80.

