

Maria José de Oliveira Lopes

REATOR QUÍMICO PARA UMA USINA DE REPROCESSAMENTO DE 200kgU/DIA,
PELO PROCESSO PUREX

Orientador: Harry Gomes

tese apresentada ao CURSO DE CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, co
no requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciênc
cias pela Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Março/1974

Com profundo reconhecimento, agradeço

ao prof. Harry, que fundamentou e acompanha minha formação téc
nica, com amizade e dedicação;

a Heitor Aloísio Mascarenhas, pelo apoio decisivo, porque te
se não se escreve sô nestas linhas, e pelas sugestões
inestimáveis;

aos professores do CCTN, pela acolhida sempre disponível e pe
la estruturação científica, em especial a Ângelo Aurélio
de Resende Lobo, Emílio de Vasconcellos Paes e João Bos-
co de Siqueira, presenças didáticas e humanas marcantes;

ã Direção do IPR, pela possibilidade de realização deste traba
lho;

às integrantes do Grupo de Tratamento de Rejeitos Radioativos,
pelas opiniões sempre valiosas em nossas discussões e pe
lo convívio amigo;

aos componentes do Grupo de Análise de Reatores a Água, nota
damente Else Faria d'Albuquerque, Fernando A. Nogueira
Carneiro e Ricardo Brant Pinheiro, pela ajuda indispen
sável com ensinamentos e informações;

aos desenhistas da CBTN, Geraldo Paulo de Oliveira e Jorge Cē
sar Signorini, pela eficiência e presteza na confecção
das figuras desta apresentação;

ao Centro de Computação da UFMG, pela cooperação prestada a
este estudo;

ao Serviço de Documentação Técnica, nas pessoas de Lenira Lū
cia dos Santos e Maria Lúcia Donnard, pelo estímulo e
interesse constantes e pela revisão da bibliografia;

ao Sr. Lino Alves Campolina, pelo serviço de datilografia, pon
tual e preciso;

a todos os meus amigos e colegas, jamais prescindíveis.

A meus pais,

que deram com muito amor, um sentido de apoio e de presença insubstituível.

A meus irmãos,

que sempre incentivaram e ajudaram com confiança.

A meu filho,

por quem caminhará estradas menos transponíveis.

S I N O P S E

Estuda-se a dissolução do combustível irradiado no processo Purex. O objetivo final é o dimensionamento de um reator químico para elementos de reatores PWR, dióxido de urânio enriquecido a 3% encapsado de Zircaloy, com capacidade de 200 kg de urânio por dia. O método de tratamento é o de corte-lixiviação, empregando-se para o ataque, ácido nítrico 7,5M.

A não criticalidade foi obtida por segurança de geometria e a verificação foi feita através de códigos de cálculo homogêneo de espectro e de difusão.

Justificam-se os parâmetros utilizados neste trabalho, apesar da forte economia de escala do processo, pela possibilidade de implantação do reprocessamento no Brasil, através de uma primeira usina de pequena capacidade.

Para situar o problema, considera-se o ci-

clo do combustível, em particular o reprocessamento e a seguir suas fases, notadamente desencapamento e dissolução, cujos mecanismos químicos são, muitas vezes, os mesmos.

O processo global de dissolução é complexo, envolvendo equipamento para a absorção de gases radioativos, a recuperação de ácido nítrico, ajustes químicos e outros, mas restringe-se o dimensionamento ao dissolvedor.

A B S T R A C T

Dissolution of spent reactor fuels in Purex process is studied. Design of a chemical reactor for PWR elements, 3% enriched uranium dioxide with Zircaloy cladding, for a 200 kg/day uranium plant is the main objective. Chop-leach process is employed and 7.5M nitric acid is used.

Non-criticality was obtained by safe geometry and checked by spectrum homogeneous calculus and diffusion codes.

Despite of high scale factor, the parameters in this paper are justified by the possible establishment of a small scale reprocessing plant in Brazil.

Fuel cycle, generalities in reprocessing and its steps are considered. Decladding and dissolution are treated more accurately.

A complete process of dissolution is complex. Equipments for radioactive gases absorption, nitric acid recovery, chemical adjustments and other steps are included. However, the design is restricted to dissolver.

LISTA DE FIGURAS

	PÁGINA
2.1 - O reprocessamento dentro do ciclo do combustí vel	25
2.2 - Atividade dos produtos de fissão durante o pe ríodo de resfriamento	41
2.3 - Estágio simples de extração por solvente	81
2.4 - Multiestágio de extração por solvente em con- tracorrente	84
2.5 - Extração simples (extração por solvente com reciclagem)	86
2.6 - Extração fracionada (de dois componentes ex- traíveis)	86
2.7 - Decaimento da potência dos produtos de fissão	93

	PÁGINA
2.8 - Processo de extração com prata	107
2.9 - Investimento de capital em função da capacidade de da usina	125
2.10- Custos de recuperação em função do nível de irradiação e economia da potência nuclear	126
2.11- Composição percentual do custo de reprocessamento em função do tamanho da usina	127
2.12- Capital estimado e custos anuais de operação em usinas de reprocessamento de combustível, como função da capacidade	140
3.1 - Esquema do processo Purex, para extração de urânio, plutônio e produtos de fissão, por extração por solvente com fosfato de tributíla	146
4.1 - Princípio do dissolvedor semicontínuo	158
4.2 - Equipamento para dissolução contínua	161
4.3 - Dissolvedor em batelada, escala piloto, para tratamento de combustível óxido	164
7.1 - Equipamento para dissolução de dióxido de urânio	205
7.2 - Dissolvedor para dióxido de urânio	210
7.3 - Diâmetros seguros para cilindros infinitos com reflexão completa, para barras de urânio em água leve	224

LISTA DE TABELAS

	PÁGINA
2.1 - Classificação dos combustíveis heterogêneos, baseada nos princípios de reprocessamento em extração por solventes	34
2.2 Métodos de desencapamento químico	47
2.3 - Retirada dos revestimentos de zircônio ou Zircaloy-2 com ácido fluorídrico	57
2.4 - Velocidade média de remoção da capa de Zircaloy-2 para vários tipos de combustível	59
2.5 - Radionuclídeos tendo concentrações máximas permissíveis (CMP), para descarga em água, de menos que 10^{-5} $\mu\text{Ci/ml}$	90
2.6 - Volatilidades relativas de alguns fluoretos importantes no reprocessamento de combustíveis	100

	PÁGINA
2.7 - Solubilidade do urânio em zinco e em liga de zinco-magnésio	109
2.8 - Custos de operação para vários tipos de usinas de reprocessamento	116
2.9 - Comparação dos custos de reprocessamento	119
2.10- Custos calculados para reprocessamento de combustíveis	131
3.1 - Fatores de descontaminação Purex	149
4.1 - Encadeamento das fases de dissolução	160
5.1 - Aços inoxidáveis que preenchem as qualificações para serem empregados como materiais de construção para vasos Purex	170
6.1 - Reagentes a serem considerados para a segurança no reprocessamento	196
6.2 - Sistemas químicos e locais onde podem ocorrer incidentes numa usina de reprocessamento	198
7.1 - Legenda da figura 7.1	206
7.2 - Convenção para os instrumentos de medidas de equipamento para dissolução de dióxido de urânio	207
7.3 - Significado do grau de susceptibilidade à corrosão	218
7.4 - Resistência à corrosão dos diversos aços, com a designação dos tipos Sandvik	219
7.5 - Equivalência entre os aços tipos Sandvik-AISI, com as composições respectivas	220
7.6 - Composições dos aços AISI tipos 304L e 321	221
7.7 - Limites seguros para sistemas individuais de soluções homogêneas de U^{235} , para várias composições isotópicas	225

PÁGINA

A.1 - Pesquisa do maior k_{∞} em célula quadrada, reator nu radialmente	239
A.2 - Pesquisa do maior k_{∞} em célula hexagonal, reator nu radialmente	240
A.3 - Pesquisa do maior k_{ef} em célula quadrada, reator refletido	242
A.4 - Pesquisa do maior k_{ef} em célula hexagonal, reator refletido	243

S U M Á R I O

CAPÍTULO	PÁGINA
I - INTRODUÇÃO	17
II - O REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS	21
2.1 - Generalidades	22
2.2 - Exeqüibilidade	26
2.3 - Seleção de métodos - considerações gerais	30
2.4 - Fases do reprocessamento por via úmida	35
2.4.1 - Generalidades	35
2.4.2 - Resfriamento	38
2.4.3 - Operações mecânicas preliminares	43
2.4.4 - Desencapamento	44
2.4.4.1 - Introdução	44
2.4.4.2 - Desencapamento químico	46
2.4.4.3 - Desencapamento mecânico	60

CAPÍTULO	PÁGINA
2.4.5 - Dissolução	63
2.4.5.1 - Introdução	63
2.4.5.2 - Métodos de dissolução	64
2.4.5.3 - Dissolução eletrolítica	66
2.4.5.4 - Dissolução integral	71
2.4.5.5 - Dissolução do combustível desencapado	73
2.4.6 - Separação e recuperação do material de interesse	78
2.4.7 - Tratamento de rejeitos	88
2.5 - Métodos via seca	97
2.6 - Considerações econômicas sobre uma usina de reprocessamento	114
2.7 - Escolha do local da usina de reprocessamento	136
III - O PROCESSO PUREX	144
IV - EQUIPAMENTO EM USO PARA DISSOLVEDORES	155
V - CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DE UM REATOR QUÍMICO PUREX	165
5.1 - Ponto de vista mecânico	166
5.2 - Ponto de vista químico	173
5.3 - Ponto de vista nuclear	181
5.3.1 - Produção e tratamento de gases	181
5.3.2 - Radioatividade	183
5.3.3 - Criticalidade	185
5.4 - Funcionamento	187
5.4.1 - Introdução	187

CAPÍTULO	PÁGINA
5.4.2 - Carga e descarga	188
5.4.3 - Controle	189
5.4.4 - Amostragem	191
VI - SEGURANÇA EM PROCESSOS RADIOQUÍMICOS DE SEPARAÇÃO	194
VII - ANTEPROJETO	202
7.1 - Introdução	203
7.2 - Funcional	208
7.3 - Escolha do material	216
7.4 - Dimensionamento	223
VIII - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	227
APÊNDICE - Não criticalidade do equipamento	236
BIBLIOGRAFIA	245

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O reprocessamento de combustíveis irradiados é um trabalho típico do engenheiro químico nuclear. No IPR, a idéia de se iniciar no reprocessamento se insinuou em 1969, com o estudo teórico de métodos de tratamento e informação sobre os problemas correlatos à parte econômico-financeira. Nessa época, pensava-se em tratar o combustível retirado do reator em estudo, que seria, em princípio de urânio natural e água pesada e, depois, de tório e plutônio.

No Curso de Ciências e Técnicas Nucleares, foi criada em 1970 a Cadeira de Reprocessamento de Combustíveis e em 1971, foram feitos estudos experimentais em extração por solvente. Em complementação, iniciaram-se trabalhos de tese para diversas fases do reprocessamento, como resfriamento do combustível irradiado, dissolução do elemento combustível, extração por solvente (já apresentado) e evaporação no processo Purex.

Para a dissolução, o método por via aquosa

apresenta duas alternativas: eletrólise, ou tratamento com ácidos. A última é mais viável, para efeito de construção de um protótipo a menor prazo, pois a primeira requer maior elaboração para se resolverem problemas especiais de engenharia.

Algumas características do dissolvedor foram arbitradas, principalmente quanto à resolução dos problemas de criticalidade, dependentes do enriquecimento do combustível a ser tratado. O trabalho, originalmente, conteria uma parametrização dos resultados, para permitir pequenas extrapolações, idéia que foi abandonada, em melhoria da execução de uma tarefa bastante específica, para condicionamento aos trabalhos peculiares de uma usina de reprocessamento.

Como as publicações sobre o assunto são raras em nosso meio, julgou-se necessária uma grande recapitulação sobre os caracteres gerais do ciclo do combustível, em particular, sobre os métodos utilizados para o reprocessamento, e sob quais condições. Esta é a tônica do Capítulo II, onde se examina com o detalhe possível, cada uma das fases do processo, detendo-se mais em desencapamento e dissolução. Foi feita também uma colocação geral dos fatores correlatos à vida de uma usina de reprocessamento, como implicações econômicas da instalação de indústrias de grande, médio e pequeno porte e escolha de seu local, em relação à situação dos reatores, à climatologia, hidrologia, áreas agrícolas e de habitação.

Como os métodos por via úmida são os mais usados e os de tecnologia mais desenvolvida, fizeram-se maiores considerações sobre o processo Purex, de extração por solvente cuja escolha se enquadra perfeitamente em nossa situação atual (Capítulos II e III).

A fase de dissolução é o primeiro processo químico propriamente dito na sequência do reprocessamento e

uma vez que o objetivo final deste estudo é o anteprojeto de um reator químico, procurou-se descrever os regimes de trabalho semicontínuo, contínuo e em batelada, os possíveis para um equipamento deste tipo, no Capítulo IV.

As preliminares do funcionamento de um dissolvidor químico, atendendo à seleção do material de construção, ao controle das reações químicas que se passam, dos pontos de vista do processo propriamente dito e de corrosão do material e as considerações específicas sobre radioatividade e criticalidade foram abordadas no Capítulo V e as decisões finais e o dimensionamento foram colocadas no Capítulo VII.

Sentiu-se que é difícil, senão quase impossível, atacar todos os problemas frontalmente. O estudo envolve uma gama muito variada de assuntos e sobre quase todos já se vêem inúmeras publicações especializadas.

©

CAPÍTULO II

O REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS

2.1 - Generalidades

Os minérios de interesse nuclear podem ser tratados pelas técnicas comuns de mineração. Na fabricação de combustíveis para reatores nucleares, a mistura de elementos físsil e fértil deve ser preparada na forma metálica, ou de óxidos. Em forma metálica, funde-se o material em barras, de acordo com as diversas concepções de reatores, que são usinadas em dimensões próprias e colocadas em tubos de revestimento, geralmente de Magnox, alumínio, ou óxido de berílio e procedendo-se a uma solda final para estanqueidade. Como óxido, o pó é comprimido em pastilhas, sendo estas colocadas em revestimento de aço inoxidável, ou Zircaloy e o fechamento é feito por solda nas extremidades.

O papel dos revestimentos (ou capas) acima referidos, é contornar a má compatibilidade do combustível com o refrigerante do reator, servir como protetor para mudanças dimensionais sofridas durante a irradiação e evitar

a contaminação dos outros elementos do reator (moderador, refrigerante) pelos produtos formados ao decorrer do tempo.

Muitas vezes, coloca-se entre o combustível e a capa, um componente chamado elemento de ligação, que serve para melhorar as propriedades de transferência do calor gerado na fissão. Este elemento pode ser gasoso, como hélio e dióxido de carbono, ou sólido, como sódio, potássio, ou ligas fundidas, importando, principalmente, ser de alta condutividade térmica.

A quantidade de elemento físsil do combustível, durante o funcionamento do reator, diminui pela fissão, liberando energia térmica e introduzindo produtos de fissão, fortemente absorvedores de nêutrons. Paralelamente à reação do elemento físsil, uma quantidade do elemento fértil captura nêutrons, formando elementos pesados e físséis, passando estes a contribuir na reação em cadeia.

Para uma noção global do sistema, deve-se examinar o reprocessamento em termos de ciclo do combustível, já que esta fase é muito importante, devido à sua influência sobre o custo total da energia produzida(1).

Antes que a totalidade dos materiais físsil e fértil seja consumida, o combustível queimado deve ser descarregado do reator, seja de forma gradativa, parcial, ou global, dependendo da sua espécie e do esquema de funcionamento para o qual foi projetado. Apresentam-se como motivos para esta operação:

- o acúmulo dos produtos de fissão e dos isótopos de elementos pesados, que agem como veneno de nêutrons, e o esgotamento das espécies físséis fazem decrescer

a reatividade a um tal ponto que as condições de operação do reator não sejam mais satisfeitas;

- as alterações em dimensões e forma, que podem ocorrer com a contínua exposição e com a grande quantidade de produtos de fissão, limitam o tempo de permanência do combustível;

- circunstâncias acidentais, como ruptura ou enfraquecimento da capa do combustível (devido a quebras de soldas, corrosão, ou fragilizações), que podem tornar necessária uma substituição.

Após utilização dos combustíveis no reator, existe ainda material, cujo valor residual é bastante elevado, tornando economicamente interessante sua recuperação e reenvio a um estágio precedente ao reator(2).

A figura 2.1 (1) mostra o reprocessamento dentro do ciclo do combustível.

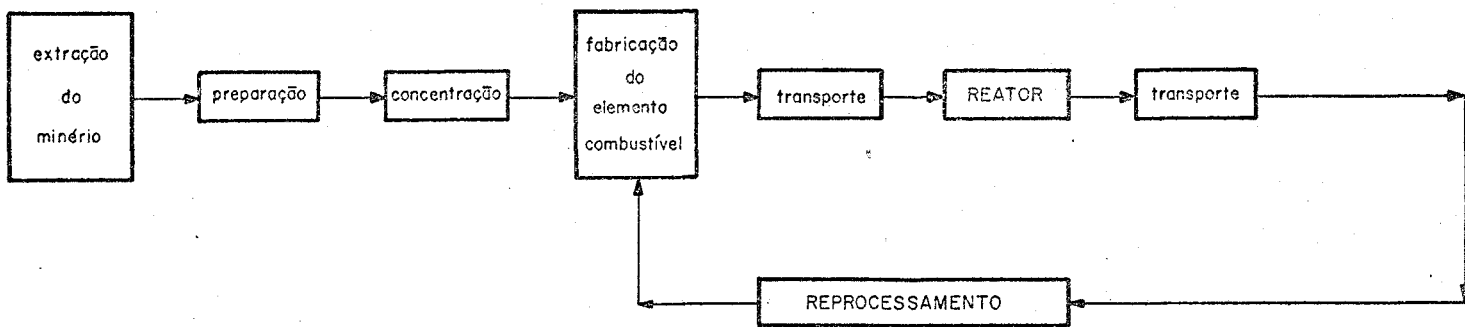


Figura 2.1

O reprocessamento dentro do ciclo do combustível

2.2 - Exequibilidade

O objetivo do reprocessamento é separar da maneira mais econômica possível o material físsil ou fértil não consumido, o material físsil produzido, o revestimento e o material de ligação, de forma que possam ser reutilizados na fabricação de combustíveis (ou outro propósito). Devem-se eliminar ou concentrar os produtos de fissão e os produtos consequentes das reações de absorção de nêutrons e decaimentos(3).

O reprocessamento, considerado sob o ponto de vista econômico, envolve algumas particularidades:

- Formação de isótopos pesados e seus efeitos.

Um exemplo típico é a formação de U^{237} , que determina o tempo de resfriamento ideal, como será citado

2.2 - Exequibilidade

O objetivo do reprocessamento é separar da maneira mais econômica possível o material físsil ou fértil não consumido, o material físsil produzido, o revestimento e o material de ligação, de forma que possam ser reutilizados na fabricação de combustíveis (ou outro propósito). Devem-se eliminar ou concentrar os produtos de fissão e os produtos consequentes das reações de absorção de nêutrons e decaimentos(3).

O reprocessamento, considerado sob o ponto de vista econômico, envolve algumas particularidades:

- Formação de isótopos pesados e seus efeitos.

Um exemplo típico é a formação de U^{237} , que determina o tempo de resfriamento ideal, como será citado

mais adiante.

- Problemas químicos

Dois aspectos importantes nas usinas de reprocessamento são a extrema pureza requerida para o produto final (a fim de facilitar sua utilização posterior, principalmente na fabricação de novos elementos combustíveis) e o alto valor do mesmo, comparados com a quantidade do material manuseado;

- Alcance de criticalidade

Um sistema pode-se tornar crítico, quando se acumula uma quantidade de material físsil que possa ocasionar uma reação em cadeia. Se a criticalidade for alcançada, poderá ocorrer explosão, ou intensa emissão de nêutrons e raios gama.

Evita-se a criticalidade com a limitação da massa do material físsil a uma quantidade abaixo da máxima permitível, pelas suas características, através do ajustamento da geometria do recipiente, do controle da razão moderador-combustível, ou do acerto da composição (com a colocação de um absorvedor de nêutrons).

- Perigo com o manuseio

A absorção da radiação ionizante pelo corpo humano causa mutações nos constituintes vitais da célula, representando perigo à vida, se for muito acentuada. A extensão do perigo (representada pela quantidade de energia depositada, como resultado da absorção da radiação) depende da natureza da radiação, da dose absorvida e da parte do organismo na qual ocorreu a absorção. O efeito biológico de uma dada quan

tidade de material radioativo depende de ser a exposição externa ou interna: as blindagens na usina de reprocessamento protegem o pessoal contra a possibilidade de exposição externa excessiva e a razão para confinamento em áreas quentes e permanente controle da retenção é proteger contra a possibilidade de exposição interna excessiva.

- Operações remotas

Como consequência da blindagem pesada usada nas usinas de reprocessamento, a observação das condições do processo, tais como temperatura, nível de líquido e densidade, geralmente não pode ser feita diretamente, havendo instrumentos que transmitem estas leituras para um painel, locado fora da blindagem.

- Danos causados pelas radiações

Podem ocorrer mudanças nas propriedades dos materiais, nos quais se dissipa a energia de radiações. Da energia produzida na fissão, a parte que permanece com os produtos de fissão, com os nêutrons, com as partículas beta e com os raios gama, é transferida, através de interações, aos núcleos, ou elétrons dos átomos do ambiente. Estas interações causam deslocamentos, ionização, excitação eletrônica, ou quebra de ligações (decomposição química): desta forma, praticamente todas as propriedades físicas, químicas e mecânicas da substância são afetadas, em algum grau, pela radiação. A degradação sofrida por um material depende da dose integrada total (dose de radiação x tempo de exposição) e, algumas vezes, da taxa na qual a dose é administrada.

Tratamentos de resíduos

Se os resíduos dos processos industriais criam problemas de difícil solução, no caso do reprocessamento de combustíveis, eles ficam agravados pela sua natureza radioativa. Resíduos sólidos são levados ao mar, estocados sob água, ou enterrados; resíduos líquidos e gasosos são descarregados em rios e na atmosfera, respectivamente, depois que o nível de radioatividade não exceda o limite máximo permissível(4).

2.3 - Seleção de métodos - considerações gerais

Como após a remoção do reator, o combustível possui principalmente material físsil ou fértil não consumido, material físsil produzido e produtos de fissão, devem-se ter em mente na escolha dos métodos de separação:

- isolamento de urânio e plutônio essencialmente puros, em relação aos produtos de fissão;

- devido à sua intensa radioatividade, necessitando blindagem pesada, é desejável que a maioria dos produtos de fissão seja removida na primeira fase;

- visto que o resíduo dos produtos de fissão deve ser estocado indefinidamente em tanques de aço inoxidável resfriados e blindados com concreto, o volume deste resíduo deve ser mantido num mínimo;

- a reatividade e estabilidade dos reagentes químicos devem ser inalteradas pela radioatividade;

- como a manutenção, a inspeção e as substituições na usina podem ser difíceis ou caras, o aparecimento da corrosão deve ser desprezível e os processos selecionados devem ser operáveis por controle remoto;

- a respeito da segurança da usina, em adição aos fatores usuais de sensibilidade ao calor, incêndio e explosão, há vapores tóxicos e perigos de criticalidade associados a alguns dos materiais a serem processados;

- os processos contínuos são, como em geral na indústria, preferíveis aos processos em batelada. A menor retenção num processo contínuo reduz a blindagem requerida e torna mais fácil a eliminação dos perigos de criticalidade.

Hinton e Nicholls (apud MORRIS⁵) dizem que estes critérios são adaptados em menor ou maior grau, uma vez escolhido o método.

A extração dos materiais de interesse no combustível irradiado pode ser feita de várias formas, primariamente reunidas em dois grupos: os métodos por via seca e os métodos por via úmida.

Os métodos por via seca são essencialmente: processos de volatilização, processos pirometalúrgicos e processos piroquímicos(4).

Os métodos por via úmida são essencialmente: precipitação, troca iônica e extração por solvente(6).

Os métodos por via seca apresentam uma vantagem principal, que é a redução dos custos de estocagem, pela sua capacidade em reprocessar combustíveis após um curto período de decaimento, resultado do uso de materiais inorgânicos, resistentes à radiação. Outras vantagens se apresentam para a maioria dos processos não aquosos, como a necessidade de um menor número de fases, às vezes até de desenvolvimento mais simples, a requisição de um menor espaço blindado, a produção de resíduos sólidos diretamente e em pequenos volumes, a facilidade do controle de criticalidade, pela ausência dos materiais moderadores e refletores de nêutrons.

Estas vantagens parecem atrativas, mas as desvantagens, sob o ponto de vista prático, são de muito maior significado:

- os processos não aquosos não têm o desenvolvimento tecnológico dos processos aquosos (problemas de corrosão e de trabalho em altas temperaturas, sendo este ambiente muito adverso para efeito de manutenção);

- a recuperação do plutônio não foi ainda provada em escala industrial;

- exceto para o processo baseado na volatilidade dos fluoretos, têm baixo fator de descontaminação e complicam a fase de refabricação(4).

Apesar das desvantagens indicadas para os métodos por via úmida, como manuseio e transporte de grandes quantidades de material altamente radioativo, tempo de resfriamento relativamente longo (contribuindo negativamente no balanço econômico pela imobilidade do material físsil) e destruição parcial dos reagentes orgânicos pela alta radioativi

dade(3) a extração por solventes provou ser o método mais versátil e mais usado para o reprocessamento de combustíveis nucleares(5). Uma vez que os combustíveis queimados estejam em solução aquosa, os materiais de interesse podem ser recuperados e separados uns dos outros quase quantitativamente, sendo que o teor das impurezas nestes materiais pode ser reduzido de várias ordens de grandeza(4).

Como primeira aproximação, apresenta-se na tabela 2.1(7), uma classificação dos combustíveis heterogêneos, baseada nos princípios de reprocessamento em extração por solventes.

T A B E L A 2.1

CLASSIFICAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS HETEROGÊNEOS, BASEADA NOS PRINCÍPIOS DE REPROCESSAMENTO EM EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Classificação	Princípios
UO_2 - aço inoxidável } Liga de U-Zr } ~90% U^{235}	Requer controle de criticalidade Essencialmente, ausência de recuperação de Pu Insolúvel em HNO_3 , diretamente Grande quantidade de material inerte (~90% em peso)
UO_2 } UC_2 } Liga de U-Al } Liga de Pu-Al } Pu } ~90% U^{235}	Requer controle de criticalidade Essencialmente, ausência de recuperação de Pu (caso U enriquecido) Solúvel em HNO_3 catalizado por Hg^+ ou F^- Grande quantidade de material inerte (~96% de Al para liga de U-Al)
U metálico } UO_2 } Liga de U-Zr } Liga de U-Nb } Liga de U-Mo } Liga de U-Si, etc. } ~20% U^{235}	Requer controle de criticalidade Requer recuperação de Pu Solúvel em HNO_3 (exceto para ligas U-Zr e U-Nb, explosivas em HNO_3 puro) Pequena quantidade de material inerte (<15% Zr, etc.)
U metálico } UO_2 } Liga de U-Zr } Liga de U-Nb } Liga de U-Mo } Liga de U-Si } etc. } U natural ou levemente enriquecido em U^{235}	Essencialmente, não há controle de criticalidade Requer recuperação de Pu Solúvel em HNO_3 (exceto para ligas U-Zr e U-Nb, explosivas em HNO_3 puro) Pequena quantidade de material inerte (<15% Zr, etc.)
Th	Essencialmente, não há controle de criticalidade Requer recuperação de U^{233} Solúvel em HNO_3 catalizado por F^- Não há material inerte

2.4 - Fases do reprocessamento por via úmida

2.4.1 - Generalidades

A figura 2.1 mostrou o reprocessamento dentro do ciclo do combustível. Agora estudar-se-ão as diversas fases do reprocessamento, a classificação tendo sido feita de modo a englobar o problema mais geral possível, havendo então possibilidade de, em certos casos, poder-se abolir um dos estágios. O tratamento específico varia com a natureza do combustível e com o ciclo do reator. Em primeira aproximação, as seguintes etapas serão seguidas:

- resfriamento,
- operações mecânicas preliminares,
- desencapamento,
- dissolução,
- separação e recuperação do material de interesse e

- tratamento dos resíduos.

Há várias vantagens em se dar um certo tempo de espera entre a retirada dos elementos combustíveis do reator e o início do reprocessamento. Com algum tempo de resfriamento, a radioatividade cai consideravelmente (porque a maioria dos produtos de fissão tem vida curta e assim desaparece), facilitando o tratamento químico posterior. Durante o período de resfriamento dos elementos pode-se usar sua radioatividade em aplicações variadas, tais como estudo dos efeitos sobre materiais diversos, esterilização de alimentos, etc. O resfriamento permite, ainda, economia de peso e custo das blindagens dos recipientes para transporte dos conjuntos combustíveis até o local do reprocessamento.

As operações mecânicas preliminares são: desmontagem dos conjuntos combustíveis, remoção de pontas, alhetas e corte dos elementos em pedaços de dimensões fáceis de atacar. Após certo tempo de resfriamento, a atividade se reduz a um nível que permite o manuseio dos elementos com certas precauções, ou trabalho com auxílio de blindagem e ferramentas de controle à distância. Nesta fase, prepara-se o material para o ataque químico, procurando eliminar ao máximo as partes que não devam ser atacadas. Entre as operações mecânicas preliminares, coloca-se também a retirada do elemento de ligação. Quando ele for sólido, a operação se superpõe ao desencapamento por método químico de separação do revestimento. Quando o elemento de ligação for líquido ou gasoso, será recuperado na fase de desencapamento mecânico, o primeiro por decantação ou destilação e o segundo por depressão.

Quanto ao desencapamento, se o tipo de ligação combustível-revestimento for tal que permita uma remoção

mecânica da capa, nas próprias oficinas de desmontagem se procede à sua retirada, por torneação ou por extrusão, geralmente. Logo após se faz o corte do combustível em pedaços, o que torna fácil seu transporte até o local onde será feita a separação dos produtos físseis, férteis e de fissão. O revestimento é geralmente, muito menos radioativo que o combustível. Se a separação combustível-revestimento proporcionar apreciável redução no volume do resíduo altamente radioativo, tal operação será economicamente desejável, embora não seja estritamente necessária. Quando é preferível eliminar a capa, ou parte dela, por meios químicos, o elemento combustível é desmontado, cortado e colocado num recipiente, onde se adicionam os reagentes necessários para sua dissolução. A solução obtida é transferida para outro vaso, onde se faz a recuperação do material para a fabricação de novos revestimentos.

O método de dissolução depende das naturezas do combustível, do revestimento e do elemento de ligação. O método escolhido deve dar um produto que seja compatível com o tratamento subsequente de extração, sendo, principalmente, baseado em tratamento com ácido nítrico, com solução cáustica, ou com água, havendo também dissolução não aquosa.

A forma mais comum de separação e recuperação do material de interesse é a extração por solvente. Nela, a alimentação aquosa é feita num ponto intermediário da primeira unidade de contacto. Deste ponto, a corrente aquosa flui por gravidade, ou é bombeada em contracorrente, em íntimo contacto com uma solução de solvente-extraente, introduzida num ponto oposto da unidade. A maior parte do material físsil e fértil da alimentação é transferida para o extraente, próximo do ponto de alimentação. As pequenas quantidades destes materiais que permanecem na fase aquosa são efetivamente

removida por contacto com o solvente novo, enquanto a fase aquosa passa através do equipamento, antes de deixar a seção de extração como refinado.

Um dos grandes problemas, que tem sido apenas parcialmente resolvido, é o do tratamento de diversos resíduos, que resultam da separação dos produtos constituintes dos elementos combustíveis dos reatores. Eles consistem das partes sólidas ativadas, das soluções resultantes de tratamento químico, dos materiais impregnados com substâncias radioativas e dos produtos de fissão. Os resíduos podem ser agrupados em três classes: sólidos, líquidos e gases e sempre que possível, deve-se transformá-los na primeira classe, cujas características permitem um controle maior de atividade, maior facilidade de armazenagem, menor possibilidade de contaminação acidental, etc. Para isto, os gases são geralmente absorvidos em substâncias químicas, ou adsorvidos em certos tipos de materiais porosos, tais como o carvão ativado e a sílica-gel. Os líquidos são, sempre que possível, concentrados e tratados por um reagente químico precipitante. Tanto os sólidos como os líquidos são então armazenados em tanques ou recipientes herméticos e enterrados em zonas despovoadas. Há várias idéias de dispor estes resíduos, fixando-os em materiais sólidos insolúveis, lançando-os ao mar, ou fazendo blocos impermeáveis e enterrando-os. À proporção que forem aparecendo aplicações para alguns destes elementos, será possível desenvolver métodos de aproveitamento.

2.4.2 - Resfriamento

Certos isótopos pesados, como por exemplo U^{236} , U^{237} , U^{239} , Pu^{242} , Np^{239} , presentes no produto final e dificilmente separáveis deste, a mistura dos produtos de fissão de meia vida curta e a alta atividade beta e gama do ma

terial a ser tratado são inconvenientes para qualquer operação física ou química, no início do reprocessamento.

Viu-se, anteriormente, que o produto final deve ser urânio e plutônio (ou tório), essencialmente puros e mesmo estes estarão sujeitos a processos de separação isotópica, alguns bastante onerosos, ou de baixo rendimento. O propósito final é a obtenção dos isótopos físséis e férteis, isoladamente. O decaimento quase completo dos produtos de fissão de meia vida curta simplifica as operações no reprocessamento, pela diminuição do número de impurezas. O decréscimo das atividades beta e gama é propício, até o alcance de um nível no qual a decomposição radiolítica dos reagentes no processo não seja significativa.

A descontaminação exigida depende do tratamento subsequente do combustível. Se for necessário o uso de soluções, o material a ser descontaminado passará por um período de resfriamento, da ordem de 100 dias, aproximadamente. Para os processos onde o manuseio possa ser feito por controle remoto, a descontaminação será feita após um curto período de resfriamento, consistindo somente na remoção das impurezas(8).

Do ponto de vista econômico, qualquer decréscimo no período de resfriamento é desejável e o processo será ditado pelo custo(2) podendo-se optar entre um tempo de estocagem razoável e o emprego do controle remoto(9).

O custo da potência nuclear pode ser onerado apreciavelmente pelo custo do resfriamento(2) e para a determinação deste último é necessário definir o custo do espaço de estocagem e sua operação, o custo básico do combustível e o tempo de sua retenção(9).

As maiores contribuições para a atividade total dadas pelos produtos de fissão individualmente, durante o período de resfriamento, são mostrados na figura 2.2 (10). Estes resultados são baseados na suposição de que os elementos combustíveis tenham estado no reator por um grande período, tal que no tempo de remoção já se tenha atingido o equilíbrio. Uma análise desta figura mostra que, após 100 dias de resfriamento, quase toda a radioatividade é devida a poucos elementos, que podem ser separados do urânio e do plutônio, durante as operações do reprocessamento.

Um isótopo pesado de particular interesse é o U^{237} , de meia vida 6,75 dias, que é formado por duas reações (n,γ) com U^{235} , ou por reação $(n,2n)$ com U^{238} . Como os isótopos de um mesmo elemento comportam-se identicamente nas operações de reprocessamento, o U^{237} altamente radioativo estará presente no urânio recuperado. Requer-se de modo geral que a atividade do U^{237} seja aproximadamente a mesma que a do urânio natural, em equilíbrio com seus produtos de decaimento de meia vida curta, o que corresponde a uma atividade beta de $0,67\mu\text{Ci/g}$ e gama de $0,16\mu\text{Ci/g}$.

O tempo necessário para o U^{237} decair apropriadamente varia em alguma extensão com a natureza do combustível, com o fluxo do reator e com o tempo de irradiação, mas sempre é da ordem de 100 a 120 dias. Durante este período, a maioria do U^{237} decai para Np^{237} que, sendo um elemento diferente, é removido pelo reprocessamento. Deve-se notar também que o Np^{239} , de meia vida 2,33 dias, decai quase completamente para Pu^{239} , com 100 dias, de maneira que se obtém maior recuperação deste último.

Usualmente se adota um tempo de decaimento de 110 a 120 dias (baseado no Np^{239} e U^{237}) para combustíveis

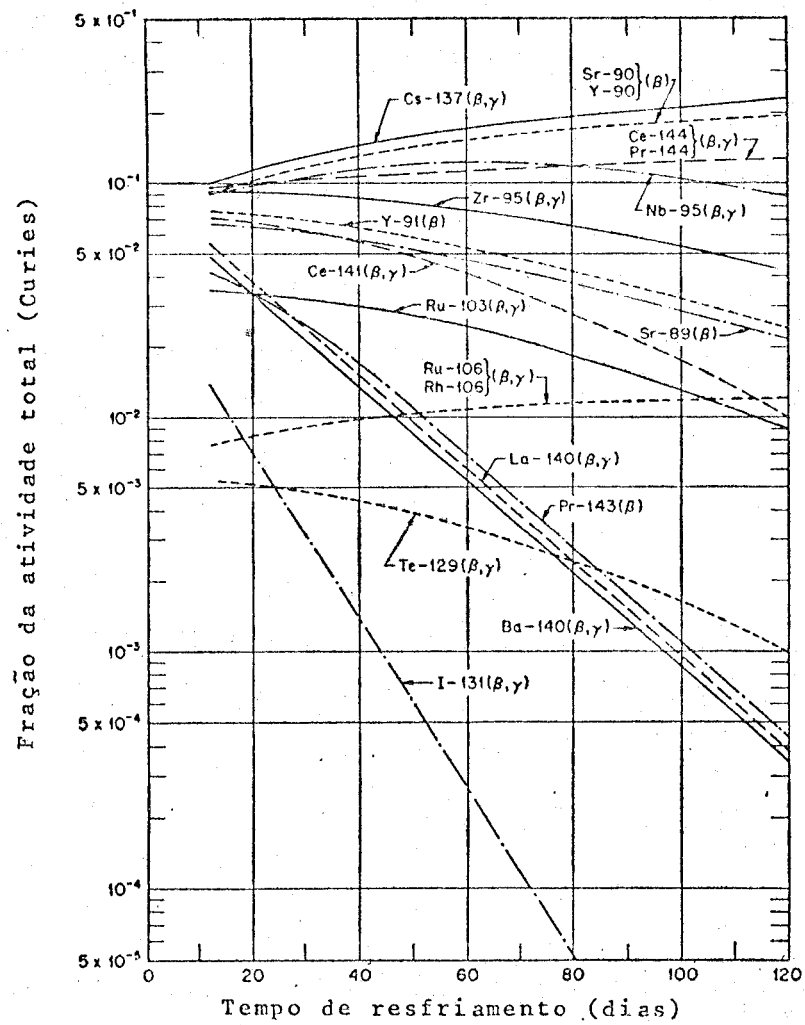


Figura 2.2

Atividade dos produtos de fissão durante o período de resfriamento.

altamente enriquecidos(12). Culler (apud SLANSKY¹²) diz que o urânio natural, ou levemente enriquecido, exige um tempo de decaimento bem menor, dependendo do teor de U^{235} , do fluxo e do nível de irradiação do reator.

Com o Th^{232} como material fértil, requer-se um tempo maior de resfriamento, para permitir o decaimento do Pa^{233} , de meia vida 27,4 dias, para U^{233} físsil. Durante este período, a atividade do Th^{234} , de meia vida 24,1 dias decresce a um nível permissível. Entretanto, ao mesmo tempo, o Th^{228} , de meia vida 1,9 anos, acumular-se-ia, como resultado do decaimento alfa do U^{232} . Uma solução possível para este dilema é separar o Th e o Pa^{233} depois de um curto período de resfriamento, permitindo ao último seu decaimento para U^{233} (2).

Para estocar as barras ou o conjunto dos combustíveis durante o resfriamento, as montagens em uso incluem em tanques de aço ou concreto blindados, tendo água como meio para remover o calor que se produz durante os decaimentos. A vantagem deste método de estocagem é servir ela própria como blindagem, ao mesmo tempo permitindo fácil manuseio, com vista através dos conjuntos. Entretanto, encontram-se problemas de corrosão das capas dos combustíveis e contaminação da água, devido à estocagem de elementos com capas diferentes num mesmo tanque. Esta dificuldade tem sido solucionada com o tratamento da água de estocagem e com a duplicação dos tanques, de maneira que enquanto um é usado para estocagem, o outro está sendo drenado para manutenção(11).

Outra alternativa de estocagem é o método seco, quando o combustível se resfria em contacto com um gás, por exemplo, gás carbônico. Este gás é geralmente o mesmo refrigerante usado no reator, para o qual o combustível foi

projetado, evitando assim novos problemas de corrosão.

Uma observação importante é que numa usina onde se utilizam diferentes tipos de combustível, em vários terminais, pode ser necessário estocar volumes de entrada relativamente pequenos de certos combustíveis, até que uma quantidade suficiente tenha sido acumulada, para justificar um processamento. Estes diferentes combustíveis têm de ser mantidos separados, devido ao enriquecimento do urânio, queima e teor de plutônio(12).

2.4.3 - Operações mecânicas preliminares

Quando a estocagem para resfriamento for feita próxima ao reator, não há necessidade de transporte do combustível, o que é vantajoso, pois o deslocamento deste exige uma série de precauções, principalmente relacionadas com o perigo das radiações, não só pela proximidades dos operadores, mas também pelas contaminações ao ambiente. Assim sendo, estocam-se os conjuntos de combustíveis por inteiro, ou seja, com todo material estrutural, ou com sua maior parte.

Outra forma de estocagem, em local menos próximo do reator, após o transporte, é separar o combustível, embora com algumas partes de suporte e colocá-lo em tanques, em cujo interior se dispõem, segundo as restrições de criticidade, montagens, semelhantes aos próprios feixes originários do reator, em meio aquoso.

Ao final do tempo de resfriamento, deve-se preparar o combustível para o ataque químico, procurando-se assim, eliminar ao máximo as partes que não necessitassem ser atacadas. Desmontam-se então, os grupos de tubos, ou lâminas,

que constituem o elemento combustível, retiram-se as partes do suporte, de acabamento, as alhetas, as extremidades, etc. e corta-se, muitas vezes, o combustível, em pedaços de mais fácil ataque(3).

Nas operações de reprocessamento é necessário reduzir a quantidade de metal estrutural que seria rejeito a ser estocado.

A retirada do material de ligação de ligas sódio-potássio é problemática, devido a seu grande poder explosivo, caso seja tratada em meio aquoso.

Quando o tipo de ligação combustível-revestimento é tal que permita o desencapamento mecânico, há uma superposição de fases e nas próprias oficinas de desmontagem se procede à retirada do revestimento, com torno ou extrusão.

Quando o elemento de ligação é sólido, torna-se, às vezes, difícil separá-lo do revestimento: nesse caso, os dois são atacados juntos; quando o elemento de ligação é líquido, ou gasoso, sua retirada se faz durante o corte, ou durante o desencapamento, o primeiro por decantação, ou destilação e o último por depressão.

2.4.4 - Desencapamento

2.4.4.1 - Introdução

O combustível nuclear convencional está acondicionado num revestimento, geralmente de aço inoxidável, de alumínio, ou de zircônio, que o mantém, assim como a seus produtos de fissão, abrigados do contacto direto com o meio de transferência de calor, principalmente para evitar a contaminação deste por aqueles(12).

Entretanto, é desejável a remoção da capa antes do processamento, pois ela aumenta o volume do resíduo altamente radioativo do processo, que deve ser estocado, o volume da corrente de alimentação e, conseqüentemente, o tamanho do equipamento das várias etapas do processo; por outro lado, o desencapamento pode também servir para retirar constituintes menores, como por exemplo, o elemento de ligação, que seriam inconvenientes na extração por solventes: estas são as razões principais que justificam a retirada do revestimento.

Os processos de desencapamento podem ser químicos ou mecânicos, a opção dependendo das composições do combustível e da capa e do possível dano causado pelas radiações (no caso de altas queimas, que podem ocasionar uma liga, ou mistura, friável). Alguns casos podem requerer uma dissolução integral do elemento combustível (combustível + capa), processo que será tratado resumidamente, devido à particularidade de cada situação. Noutros casos, quando a capa é insolúvel no reagente que dissolve o combustível, tem-se usado o processo de corte-lixiviação, que consiste em cortar o combustível encapado em pedaços de pequenas dimensões, passando-se diretamente para a dissolução e estocando-se as capas, ao final, como rejeito radioativo(13).

Hultgren (apud REACTOR fuel processing¹⁴) diz que os principais fatores que determinam escolha dos métodos de desencapamento químico e de dissolução do combustível são um ataque químico rápido, porém compatível com o controle da reação, em tempo total razoável; o encontro de uma solução residual estável, ao fim do desencapamento, com perdas mínimas de urânio e plutônio, em volume tão pequeno quanto possível, e a possibilidade de medidas da velocidade de corrosão nos recipientes de tratamento, para os diversos reagentes usados.

2.4.4.2 - Desencapamento químico

Os métodos de desencapamento químico para cada um dos materiais mais usados como revestimento estão citados na tabela 2.2 e serão descritos a seguir.

As capas de aço inoxidável podem ser removidas pelo processo Sulfex, no qual H_2SO_4 3 - 4M fervente é usado para o ataque(14). As velocidades de desencapamento variam com o tipo de aço e com o tipo de tratamento químico: a difusão com vapor superaquecido, mais do que com ar, dá um acréscimo à velocidade de reação; para aço inoxidável 304 ou 347 em 400-600% H_2SO_4 4-6M, a velocidade de reação é aproximadamente $11 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (12), sendo baixa a solubilidade do dióxido de urânio no refluxo de H_2SO_4 6M. Não se conta com nenhum valor, para combustível irradiado de qualquer tipo.

Fisher (apud LONG⁴) diz que para remoção de capas de pastilhas de dióxido de urânio - dióxido de tório não irradiadas, a velocidade de ataque do aço inoxidável 304 em H_2SO_4 4-6 M varia de 1,5 a $10 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Estas velocidades variam muito de uma amostra para outra, sendo que para um dado tipo de aço inoxidável, o desvio é de 10% dentro de um lote e de 50% entre lotes do mesmo tipo.

Produz-se hidrogênio durante o processo, numa proporção de 437 cm^3 (pressão e temperatura normais) por grama de aço inoxidável atacado, sendo a quantidade desta produção uma boa medida do progresso da reação(4). Deve-se prever um tratamento adicional para este hidrogênio, diluindo-o com ar, vapor, ou gás inerte, prevenindo-se de explosões (14).

O aço inoxidável pode apresentar o fenômeno da passivação, induzido pela presença de íons nitrato, quando

TABELA 2.2

MÉTODOS DE DESENCAPAMENTO QUÍMICO

Capa	Reagente
Aço Inoxidável	H_2SO_4 (processo Sulfex) $HF-O_2$ $HCl-HNO_3$ Carbonetação com metano Eletrólise com HCl
Alumínio	$HNO_3 - Hg(NO_3)_2$ $NaOH - NaNO_3$
Zircônio, ou suas ligas	$NH_4F - NH_4NO_3$ (processo Zirflex) $HF - HNO_3$ (processo STR) HCl (processo Zircex) $NH_4Cl + AlCl_3$ H_2SO_4 Eletrólise com $NaNO_3$

se tem a dissolução do combustível após o desencapamento. Entretanto, estudos realizados no Laboratório Nacional de Oak Ridge mostraram que esta passivação pode ser moderada pela adição de formaldeído ou de ácido fórmico, sendo que a ação destes reagentes consiste na destruição dos íons nitrato e não propriamente na depassivação do aço inoxidável (apud LONG⁴). A passivação do aço inoxidável em H_2SO_4 4-6M fervente não é problema, se a concentração dos íons nitrato estiver abaixo de 0,01M e os elementos combustíveis forem acoplados com aço-carbono. As perdas de urânio para a solução de desencapamento são de aproximadamente 0,25%(14).

Os resíduos do processo podem ser neutralizados com hidróxido de sódio e ejetados ou bombeados para tanques de aço comum e, posteriormente, para estocagem segura.

Smiley e Schneider (apud MANEVY¹⁵) dizem que outra forma de retirada do aço inoxidável, como capa de dióxido de urânio-dióxido de plutônio, ou de óxidos de urânio ligeiramente enriquecidos é o ataque por uma mistura de ácido fluorídrico e oxigênio, em torno de 600-650°C. A aparelhagem se compõe essencialmente de um reator de níquel, tipo leito fluidizado, sendo este formado por 2 kg de alumínio. Os gases para a reação são dispersos na base da zona de reação por esferas de níquel, sendo todos os reativos pré-aquecidos e o consumo de ácido fluorídrico controlado por um aparelho térmico. Ao final, depois de uma filtração, os gases provenientes do reator são neutralizados numa coluna com solução de sal básico de potássio, sendo os teores de ácido fluorídrico, oxigênio e água, controlados antes e depois deste tratamento, por um cromatógrafo.

A velocidade de ataque é muito influenciada pela temperatura da reação: muito pequena a 500°C, torna-se cerca de 20 vezes maior, a 600°C. Por outro lado, ela perma-

necesariamente constante, em função do tempo, se as condições de operação não variam. A velocidade da reação também varia muito com a concentração em ácido fluorídrico do gás : a 600°C, ela passa por um máximo de 0,34 mm/h, com uma mistura de 45% em ácido fluorídrico, para ataque de aço inoxidável NSM 21S. Além disso, a velocidade de ataque em um ponto de uma barra colocada verticalmente no reator é função de distância deste ponto à base do leito fluidizado. É, também, maior na parte inferior da barra, no início da reação e decresce ao longo do seu comprimento. As variações da velocidade de reação ao longo da barra são mais significativas, quando a velocidade média é maior.

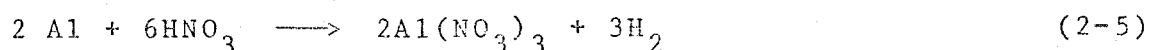
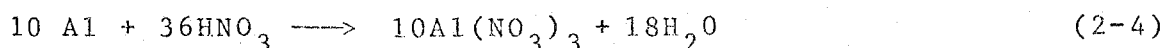
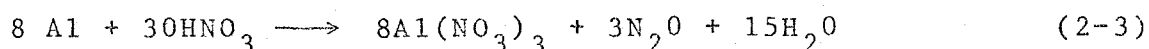
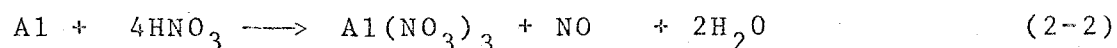
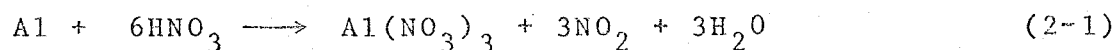
Os produtos sólidos da reação se apresentam sob a forma de uma capa porosa, aderente ao metal. A análise química dos sólidos recuperados mostrou que o ferro, o níquel e o cromo não se volatilizam ao curso da reação; só o molibdênio, cujo teor no metal é de 3%, é encontrado apenas parcialmente no estado sólido.

A mistura ácido fluorídrico-oxigênio reage com o alumínio do leito fluidizado, produzindo vapor d'água, detetado nos produtos gasosos, à saída do vaso de reação.

Outros processos de retirada da capa de aço inoxidável foram tentados, porém com resultados insatisfatórios, por várias dificuldades: a mistura dos ácidos nítrico e clorídrico não é conveniente, já que as perdas em urânio podem ser grandes; a carbonetação do aço inoxidável com meta no a 1000°C, converte a liga numa forma solúvel em ácido nítrico, porém surgindo o fenômeno da passivação; a eletrólise dá uma completa solubilização do aço inoxidável em ácido clorídrico, mas o equipamento em escala industrial apresenta ainda muitos problemas técnicos(12).

As capas de alumínio podem ser atacadas por ácido nítrico, embora este motive o fenômeno de passivação (16). Blanco (apud LONG⁴) diz que para que se obtenha uma velocidade de reação significativa, usa-se geralmente nitrato mercúrico como catalizador, numa concentração de 0,005M. A velocidade do ataque diminui em concentrações mais baixas, variando com a raiz cúbica da molaridade do íon mercúrico e não aumenta grandemente em concentrações mais altas. Boeglin (apud LONG⁴) diz que outro fator de decréscimo rápido da velocidade de reação é o aumento da concentração do nitrato de alumínio.

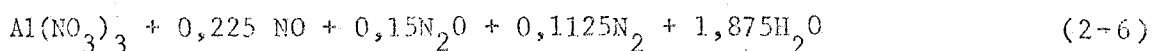
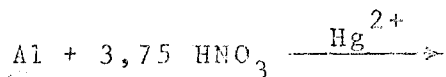
O alumínio e o ácido nítrico reagem de diferentes formas, encontrando-se no gás residual todos os gases produzidos abaixo.:



Entretanto, como a concentração do ácido reagente decresce, o ataque se faz com um deslocamento no sentido das reações que consomem menor quantidade de ácido, ou seja, de (2-1) para (2-5).

Blanco (apud LONG⁴) diz que a produção de hidrogênio é muito baixa para concentrações de ácido nítrico acima de 1 a 2M, mas torna-se considerável em soluções menos concentradas, chegando a ser até da ordem de 23% do gás residual.

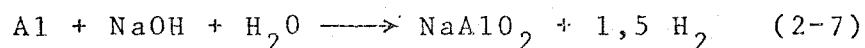
Uma representação aproximada da equação total com recuperação do óxido de nitrogênio é



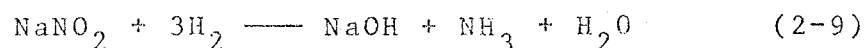
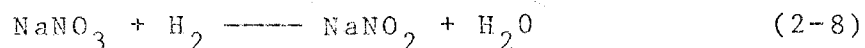
O consumo real de ácido varia com as condições de operação e pode chegar a ser 4 moles de ácido nítrico por mol de alumínio. O calor de reação aproximado, a 100°C, é 190 kcal/gmol de alumínio (considerando-se a água de reação no estado gasoso).

Há desvantagens no desencapamento com ácido nítrico, como a grande quantidade de alumínio no rejeito radioativo a ser estocado e a formação de compostos insolúveis de silício, quando o elemento de ligação entre o combustível e a capa é de alumínio-silício, trazendo dificuldades no preparo da alimentação das colunas de extração por solvente.

Outra forma de retirada dos revestimentos de alumínio é aproveitando o ataque violento deste por solução cáustica fervente(4), em concentrações de NaOH entre 5 e 50% em peso, de acordo com a reação:

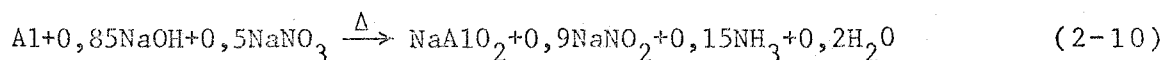


A formação de hidrogênio é indesejável pelo perigo em potencial de explosão e conseqüente disseminação da radioatividade. Os íons nitrato e nitrito moderam e, teoricamente, podem até suspender inteiramente a formação do hidrogênio, se presentes em concentração suficiente.



Segundo Blanco (apud LONG⁴), a solução de nitrato de sódio freqüentemente empregada é de aproximadamente 20% em peso, para que a evolução de gases seja praticamente nula, ou ao menos, para que o gás residual tenha mais amônia do que hidrogênio.

Blanco (apud SLANSKY¹²) diz ainda que a reação para razões molares 1/1,65/1,47 de alumínio/hidróxido de sódio/nitrato de sódio, respectivamente, é :



Blanco (apud SLANSKY¹²) constatou que a velocidade de ataque do alumínio aumenta com a temperatura da reação e com a concentração do hidróxido de sódio. Para remoção da capa de alumínio, prefere-se particularmente uma solução (aproximadamente NaOH 10% em peso) para prevenir o ataque do urânio do combustível.

A velocidade de penetração no alumínio pela solução fervente de NaOH 5% em peso é de 1,5mm/h, podendo alcançar valores muito grandes para controle prático, com soluções de concentrações superiores a 10%(12).

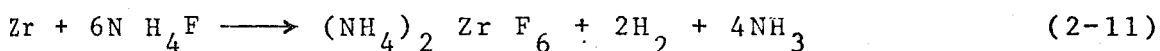
Estudos feitos por BERAHA e BERLIN¹⁶ na França (C.E.A.) utilizam a soda cáustica como reagente, com aquecimento brando, sendo recente e descarbonatada. Este processo foi adotado, após experiências com o ácido nítrico (dificuldade do fenômeno de passivação) e com o ácido clorídrico, que atacava juntamente, no caso específico, o alumínio e o urânio, mas prejudicava certas dosagens, como a do próprio

urânio.

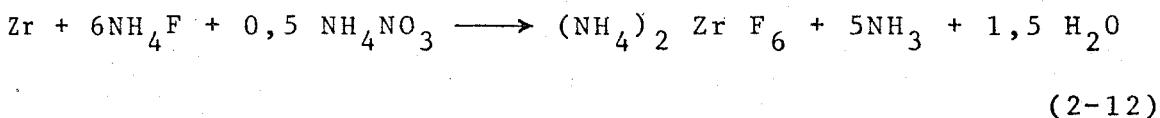
A retirada do revestimento de zircônio, ou de suas ligas, pode ser feita pela utilização de uma mistura de fluoreto de amônio e nitrato de amônio, processo chamado Zirflex. Este tem como grande vantagem a possibilidade do uso de equipamento de aço inoxidável(4).

O zircônio e suas ligas reagem prontamente em soluções de fluoreto de amônio. A velocidade de ataque aumenta com o acréscimo da temperatura e com a concentração do fluoreto, até um máximo de 6M. Em temperaturas elevadas, a produção de amônia(a partir de fluoreto de amônio, como mostrado na equação 2.11) aumenta a acidez do meio, mas o pH qu se nunca fica abaixo de 5, porque a solução é fortemente tamponada.

A reação entre o zircônio metálico e o fluoreto de amônio se passa da seguinte forma:



Swanson (apud LONG⁴) diz que a produção de hidrogênio pode ser reprimida pela adição de nitrato de amônio à solução.



O nitrato de amônio também facilita o ataque do estanho, que está presente nas ligas Zircaloy, na proporção de 1,5% em peso.

Smith (apud LONG⁴) diz que as condições para o processo Zirflex são limitadas pela solubilidade e pela ve

locidade do fenômeno.

O limite superior da concentração do fluoreto de amônio é ditado pela solubilidade do hexafluorzirconato de amônio durante o ataque. O máximo da velocidade de reação ocorre com NH_4F 6M e isto incentiva o uso de uma alta concentração. Prefere-se trabalhar com NH_4F 5,5 M, que dá uma velocidade de reação bastante grande e não permite uma solubilidade excessiva do hexafluorzirconato de amônio. Uma remoção inadequada de amônia durante o processo abaixa a velocidade de reação, provavelmente pela precipitação do fluorzirconato de amônio, ou óxido de zircônio hidratado (que se forma a $\text{pH} > 7$).

Smith (apud LONG⁴) acha que em condições ótimas, a concentração do zircônio não deveria exceder 0,6M de forma que mesmo a solução final é diluída para esta concentração, antes do resfriamento (esta diluição não deve ser excessiva, porque aumenta a perda de urânio do combustível).

A razão molar inicial de fluoreto para zircônio deve estar entre 6,5 e 7,0, já que 6 moles de fluoreto são complexados por mol de zircônio atacado. Uma razão menor que 6,5 torna a reação muito lenta em seu final e uma razão maior que 7,0 aumenta a perda de urânio no maior volume de água de diluição requerida.

A velocidade média da reação com Zircaloy não oxidado é de 0,025 a 0,038 cm/h, para uma razão molar 7 de zircônio para fluoreto (14).

Smith (apud LONG⁴) constatou que quando se usam 0,67 moles de nitrato de amônio para cada mol de zircônio, a produção de hidrogênio é limitada a 0,1 mol por mol

de zircônio atacado. Esta quantidade de nitrato de amônio serve também para minimizar os resíduos de estanho na solução final, quando se trata de Zircaloy.

O Zircaloy, oxidado pela exposição ao ar ou à água em alta temperatura, é atacado somente 20 a 30% em relação ao não oxidado, porque são necessários um ataque local penetrante ("pitting") e um ataque subjacente ("under cutting") para penetrar o filme de óxido altamente resistente, que não é solúvel na solução Zirflex(14).

Durante a reação Zirflex, produz-se hidrogênio e amônia em quantidades em torno de 0,1 e 5,0 moles respectivamente, por mol de zircônio atacado. Velocidades ótimas de solubilização do zircônio requerem a remoção da amônia da solução; tratamento que pode ser feito com vapor, ou rápida fervura sem refluxo. Uma diluição dos gases residuais, em ar ou vapor, para menos de 4% em hidrogênio e menos de 16% em amônia, é necessária para evitar misturas explosivas.

Os combustíveis de urânio, de liga urânio-alumínio e de óxido de urânio são muito atacados pela solução Zirflex.

Os resíduos do desencapamento Zirflex, levados a um pH = 10 com hidróxido de sódio, podem ser estocados em um tanque de aço comum, apesar de aparecerem 20 a 30% em volume de sólidos durante a neutralização. Estes sólidos podem ser transformados em lama, que é facilmente transferida por ejeção ou bombeamento.

Nicholls (apud LONG⁴) apresenta outro processo de retirada de revestimento de zircônio, ou de suas ligas, em combustível de urânio natural ou enriquecido a menos de

1%: é o tratamento com solução aquosa de ácido fluorídrico, sem perda apreciável de urânio e plutônio, quando se usa grande excesso de fluoreto (4,12). Necessita-se avaliar as variáveis para a remoção das capas de zircônio, em relação aos vários tipos de combustíveis. Alguns resultados estão apresentados na tabela 2.3(12).

O mecanismo, em princípio, é a reação violenta do zircônio com o ácido fluorídrico, para produzir tetrafluoreto de zircônio(4).

O tetrafluoreto de urânio, porventura formado, é praticamente insolúvel em ácido fluorídrico e seu ataque pode ocorrer somente em presença de uma quantidade de zircônio que complexe a maioria do fluoreto. Desta forma, deve-se manter rigoroso controle sobre a concentração do ácido de alimentação e sobre o excesso do reagente.

Este tipo de tratamento evita problemas de remoção posterior de reagentes, que aparecem em outros métodos.

Uma velocidade de reação satisfatória para a retirada do Zircaloy, com taxa de corrosão baixa no recipiente de tratamento e baixa perda de urânio no final da operação, pode ser obtida com solução HF 2M e HNO₃ 0,25M(14). A adição de ácido nítrico (feita para colocar em solução o estanho presente no Zircaloy) pode ser feita posteriormente ao desencapamento, técnica preferível sob o ponto de vista de corrosão. O calor da própria reação é suficiente para manter um bom ataque no Zircaloy, não sendo necessária, ou desejável, qualquer outra aplicação de calor.

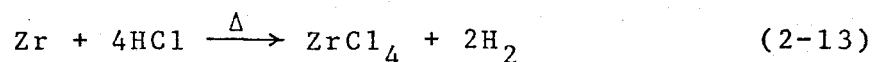
Blanco (apud SLANSKY¹²) cita o chamado processo ZirceX, como método de desencapamento para zircônio,

RETIRADA DOS REVESTIMENTOS DE ZIRCÔNIO OU ZIRCALOY-2 COM ÁCIDO FLUORÍDRICO

Protótipos não irradiados de vare- tas de combustível	Concentração de HF (M)	Temperatura (°C)	Vel. média de reação (mg.min ⁻¹ .cm ⁻²)	Conc. de U na solução (mg.ml ⁻¹)	Perda de U para a solução (%)
Revestimento: 0,01 cm zircônio Combustível: 0,3 cm 10% Mo-U	1,0 (F/Zr = 8)	25	0,22	1	0,42
Revestimento: 0,07 cm Zircaloy-2 Combustível: 0,6 cm 10% Mo-U	5 (F/Zr=31,4) 10 (F/Zr=19,3)	27-50* 24-87*	168 227	0,009 0,007	0,016 0,044
Revestimento: 0,07 cm Zircaloy-2 Combustível: 0,9 cm UO ₂	2 (F/Zr=21,1) 5 (F/Zr=19,9) 10 (F/Zr=19,2)	25-36* 25-60* 25-95*	20,9 184,1 164,9	0,055 0,057 0,020	0,020 0,10 0,06

* - Aumento devido ao calor próprio da reação.

fazendo-o reagir com cloreto de hidrogênio anidro a 300-600°C, formando o tetracloreto de zircônio, volátil:



O processo, ainda em fase de estudo, parece um bom caminho para o desencapamento químico de combustíveis de óxido de urânio natural, ou levemente enriquecido(12).

O que parece mais eficaz é tratar-se o combustível com cloreto de amônio-cloreto de alumínio fundido, adicionando-se cloreto de hidrogênio ao líquido fundido a 400°C. Todo o zircônio é volatilizado, enquanto qualquer urânio ou tório permanece como cloreto residual não volátil, depois da destilação(12).

O ácido sulfúrico é também empregado para remoção das capas de zircônio, em estado fervente, até 14M e num excesso estequiométrico de 900%. O gás residual apresenta problemas de engenharia, visto que consideráveis quantidades de dióxido de enxofre, gás sulfídrico e enxofre são liberados com o hidrogênio(12). Apresentam-se na tabela 2-4(Blanco, apud SLANSKY¹²) as velocidades de reação para remover capas de Zircaloy-2, em vários tipos de combustíveis, com ácido sulfúrico.

Num outro processo estudado, o Zircaloy foi desintegrado eletroliticamente em NaNO₃ 8M. Foi encontrado que, diferentemente do uso de ácido nítrico, esta reação é favorecida por altas temperaturas, da ordem de 110°C. Mesmo se uma liga urânio-Zircaloy-2 for tratada desta maneira, nenhum urânio se dissolve e a solução final é levemente básica.

O potencial catódico é muito grande para ser

T A B E L A 2.4

VELOCIDADE MÉDIA DE REMOÇÃO DA CAPA DE ZIRCALOY-2 PARA VÁRIOS TIPOS DE COMBUSTÍVEL

Tipo de combustível	Velocidade média de remoção da capa de Zircaloy-2 (mg.min ⁻¹ .cm ⁻²)		
	H ₂ SO ₄ 2M	H ₂ SO ₄ 4M	H ₂ SO ₄ 6M
UO ₂	--	0,001	0,001
U metálico	0,09	0,12	0,09
10% Nb-U	0,01	0,01	0,01
10% Mo-U	1,3	1,4	1,9
			H ₂ SO ₄ 8M
			--
			0,09
			0,01
			2,6

Temperatura: ponto de ebulição

Tempo: 2 min.

medido com o equipamento usado e a velocidade de corrosão no aço inoxidável é muito pequena para ser medida em 2h de teste, ao contrário das soluções ácidas onde a corrosão é excessiva.

Smith (apud PREPARATION for fuel processing¹⁴) acha que uma remoção parcial do urânio dissolvido no precipitado de óxido de zircônio é efetuada pela digestão com HNO_3 2M.

2.4.4.3 - Desencapamento mecânico

Usa-se primordialmente o desencapamento mecânico para remover capas de combustíveis sem elemento de ligação metalúrgico e solúveis em ácido nítrico (como o urânio metálico, dióxido de urânio, tório, urânio-silício e urânio-molibdênio), ou para quebrar capas de combustíveis com elemento de ligação metalúrgico e solúveis em ácido nítrico, tal que haja lixiviação do revestimento com o próprio ácido e aquele, em seguida, possa ser descarregado(17).

Os métodos de desencapamento mecânico já experimentados foram corte abrasivo, corte por descarga elétrica(12), laminação, extrusão, moagem, serragem(4,12), expansão hidráulica da capa(4) e cisalhamento-quebra(15).

O corte abrasivo consiste, depois da remoção dos terminais do combustível, em cortá-lo numa velocidade média de 18 cm/min, com um disco abrasivo a uma velocidade de 6 200 rotações/min. Torgeson (apud SLANSKY¹²) diz que a capacidade da unidade instalada na Atomics International Company é pouco maior que 2 varetas/dia (0,025 cm de espessura da capa de aço inoxidável, com comprimento de 2,4 m). Sendo a ligação deste combustível de sódio-potássio, previnem-se explo

sões por resfriamento com querosene em ambiente de argônio.

O corte por descarga elétrica usa um arco voltaico, que vaporiza o metal. A operação é feita em querosene, que possibilita um bom resfriamento e condensa o metal vaporizado. A principal desvantagem deste método é a baixa taxa de corte.

A laminação é feita pelas passagens (quatro, ou cinco vezes) por um endireitador giratório, usado na fabricação de tubos de trocadores de calor, para dilatar o tubo do mandril. A capa se distende transversalmente e se contrai longitudinalmente, permitindo sua retirada. Parece que a aplicação deste método para capas de aço inoxidável, zircônio, ou Zircaloy é problemática, entretanto, é uma das duas opções aplicáveis a combustíveis com elemento de ligação metálico.

A extrusão é o método mais novo e mais largamente usado para desencapamento mecânico. O combustível é empurrado através de um tubo-guia, em direção a um disco de corte, consistindo de um orifício feito com broca em um tarugo de aço especial endurecido. Em alguns casos, a capa é marcada por pontas agudas fixas no tubo-guia, mas conseguem-se melhores resultados se a marca é feita por uma engrenagem rotativa. Este método só pode ser empregado se as barras forem uniformes em comprimento e não estiverem torcidas. Alter (apud SLANSKY¹²) diz que barras não irradiadas com elemento de ligação alumínio-silício e com revestimento de alumínio, foram desencapadas com sucesso por este método.

A moagem é feita com máquinas operadas remotamente, numa cela seca, com manipuladores. Se o elemento de ligação do combustível for a liga sódio-potássio, ela é remo-

vida por um fluxo de álcool isopropílico, numa atmosfera de dióxido de carbono, que extingue as faíscas do álcool, prevenindo, assim, qualquer explosão.

A serragem é um método especial, pois se aplica, na verdade, só quando o combustível não deve ser desencapado, nem por métodos químicos, nem por métodos mecânicos, propriamente ditos. Recorre-se então à serragem (corte) do elemento em pequenos pedaços, dos quais o combustível possa ser recuperado por lixiviação seletiva. O método é aplicável a combustíveis metálicos ou cerâmicos, com elemento de ligação metalúrgico. O único problema não totalmente resolvido é a remoção de sólidos não dissolvidos, depois da lixiviação.

A expansão hidráulica da capa consiste na remoção do revestimento retirando-se uma de suas extremidades com um cortador giratório e aplicando-se pressão hidráulica dentro da capa, por meio de óleo mineral, para expandi-la, enxaguando-se o combustível e, se houver elemento de ligação sódio-potássio, adicionando-se querosene. A capa vazia é achatada e laminada em espiral, para compactação na estocagem.

O método de cisalhamento - quebra consiste em se cortarem as varetas em pedaços de aproximadamente 15mm de comprimento, com um cisalhador rotativo. Estas partes são marteladas para colocar o combustível (geralmente óxido) em forma de pó, sem achatar a capa. Esta operação é efetuada colocando-se os fragmentos num recipiente cilíndrico, de 180mm de diâmetro e 200mm de comprimento, com 2 bolas de 40mm de diâmetro, ou 2 bolas de 40mm e 2 de 20mm de diâmetro, provido de 6 rampas elevadoras soldadas ao longo das geratrizes do cilindro e destinadas a aumentar a altura de queda das bolas. Obtém-se otimização com a eliminação contínua do

óxido a fim de não quebrar a capa e nem aprisioná-lo. A separação do pó dos outros produtos se faz por peneiramento, ficando ainda aderido de 0,01 a 0,1% daquele. Um tratamento químico com flúor a 450°C, num leito fluidizado de alumínio e após 30 min reduz o óxido de urânio retido a menos de 0,005% da carga inicial. A corrosão que pode ocorrer pelos traços de oxigênio no flúor foi estudada e mostrou-se que ele não produz senão uma ligeira reação, numa amostra de aço inoxidável tipo 216L (+ 0,3% em peso). Ao contrário, uma mistura flúor-oxigênio equimolecular ataca fortemente o aço (+ 28% em peso). Matcheret (apud MANEVY¹⁵) diz que colocando-se em contacto diretamente, flúor puro a 450°C, sobre os pedaços cisalhados, mas não pulverizados, produz-se uma reação violenta, com elevação de temperatura a 650°C, o óxido sendo totalmente volatilizado sob a forma de hexafluoreto e a capa inteiramente pulverizada.

2.4.5 - Dissolução

2.4.5.1 - Introdução

Há caracteres práticos que individualizam o método a ser utilizado para a dissolução: se contínua, ou em batelada. O mais importante é a taxa de dissolução. Como no caso de desencapamento, também para a dissolução existem várias opções e a escolha vai depender das composições do combustível e da capa.

Uma hipótese é a dissolução integral, ou seja, a dissolução do elemento combustível como um todo. Outra é a dissolução do combustível, isto é, sendo o desencapamento uma fase anterior. Em ambas, emprega-se um terceiro tipo de dissolução: a eletrolítica.

A dissolução eletrolítica é um recurso últi-

mamente muito usado, pois até pouco tempo todos os processos para tratamento de combustíveis irradiados baseavam-se na preparação de uma solução de ácido nítrico, separação subsequente e purificação do urânio, plutônio e produtos de fissão, por extração por solvente. Entretanto, com a diferenciação na fabricação de combustíveis nucleares, avanços tecnológicos têm levado ao uso de materiais difíceis de serem dissolvidos em ácido nítrico(18).

Neste trabalho, o recipiente de desencapamento químico não será considerado como dissolvedor, embora este tratamento, na literatura, seja muito comum. Portanto, só a partir de agora fala-se em dissolvedores.

2.4.5.2 - Métodos de dissolução

A dissolução das barras metálicas, compostas de vários metais a serem separados por extração por solvente, significava, anteriormente, somente processo em batelada(19). Muitos reatores usam combustível-liga de urânio e alumínio de várias composições e formas; estes combustíveis, antes, requeriam processamento em batelada, dissolução em ácido nítrico, catalizada por mercúrio, seguida de separação do urânio, alumínio e produtos de fissão, por extração por solvente. O processamento em batelada era obrigatório, posto que uma extração por solvente eficiente exige solução de alimentação de composição uniforme. Para se produzir uma solução de saída de composição uniforme que irá alimentar um extrator por solvente, os dissolvedores contínuos eram insuficientes, porque o controle e a estabilização das variáveis inerentes ao processo contínuo, são muito difíceis. Algumas destas variáveis são: velocidade de alimentação do metal, velocidade de alimentação do ácido, velocidade de dissolução do metal e, mais importante, composição de saída do dissolvedor.

No processamento, em batelada, de barras compostas de vários metais, tudo o que é requerido para se encontrar um produto final de composição especificada, é combinar um peso determinado de metal com uma determinada quantidade de ácido, de uma dada concentração, num vaso de reação e dar condições à reação de se completar. Então, num processo em batelada, exige-se pequena atenção, a menos do controle nas variações da velocidade de dissolução do metal, para que a solução resultante seja sempre da mesma composição, se os reagentes para cada batelada forem combinados nas mesmas proporções. Entretanto, o processo em batelada é mais vagaroso, periódico e um pouco mais caro de ser mantido, especialmente quando grandes quantidades de material devam ser processadas. Para acelerar o processamento das barras metálicas e proporcionar meios para que uma solução de alimentação contínua, de composição uniforme, seja conveniente para um extractor por solvente empregado num processo, uma dissolução contínua das barras é mais vantajosa. Tal esquema é particularmente exequível economicamente, quando repetidas grandes quantidades do metal devem ser processadas. Entretanto, com as técnicas primitivas de dissolução contínua é extremamente difícil produzir uma saída contínua de composição uniforme. Por esta razão, os dissolvedores contínuos foram limitados a aplicações que não estivessem sujeitas a esta restrição.

Holmes (apud LONG⁴) diz que, de um modo geral, as opções para o projeto de um dissolvedor de combustível irradiado são regidas pela natureza do combustível, pela determinação de se o combustível vai ser totalmente dissolvido, de sencapado e dissolvido em estágios distintos, ou dissolvido da capa (que é deixada intacta) e pelo tipo de operação do dissolvedor. Num projeto, o primeiro estágio é a determinação de um material de construção adequado ao processo e disponível comercialmente e o segundo estágio é a determinação

das limitações de criticalidade, em termos de geometria e dimensões permissíveis para cada quantidade e tipo de carga.

Quanto ao tipo de operação do dissolvedor, deve-se decidir se o processamento será feito continuamente, ou em bateladas. Se se escolhe o método em batelada, deve-se decidir se haverá, ou não, recirculação; se a agitação será, ou não, necessária; se haverá, ou não, adição de ácido. Geralmente, para altas taxas de dissolução (da ordem de $60 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), permite-se operação contínua, ou em batelada; para taxas de dissolução baixas (da ordem de $2 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), recomenda-se a operação em batelada, com recirculação.

Deve-se prever, ainda, instrumentação de controle, para medida da taxa de alimentação do dissolvente, temperatura e pressão do dissolvedor, temperatura dos gases remanescentes e nível de radiação ambiental. Outras condições operacionais devem ser determinadas, como bombeamento, formação de espuma, mecanismos de entrada e saída, equipamento para amostragem, manutenção ou reparos e limpeza do dissolvedor.

2.4.5.3 - Dissolução eletrolítica

Fromm e McLaren (apud LONG⁴) dizem que a dissolução de elementos combustíveis por eletrólise foi proposta há muito tempo e a possibilidade de se dissolver aço inoxidável eletroliticamente foi demonstrada em laboratório. Pitzer (apud LONG⁴) diz que os problemas mais sérios para sua utilização industrial não foram resolvidos até o aparecimento de combustíveis de reatores de potência, muito difíceis de serem dissolvidos. Neste caso encontram-se aço inoxidável e ligas de zircônio, que não podem ser dissolvidos por ácido nítrico somente; outros ácidos, tais como o sulfúrico, o clo

clorídrico e o fluorídrico, devem ser usados sozinhos, ou em mistura com ácido nítrico. Infelizmente, as soluções resultantes não são passíveis à extração por solvente no processo Pu rex, ou a processo de separação similar(18).

Há também um incentivo considerável em se desenvolver a dissolução de combustíveis metálicos, tais como urânio-235 e plutônio-239, para se obterem altos fluxos destes materiais na usina de reprocessamento, sem recorrer a reagentes altamente corrosivos. Para contornar estes problemas, investiga-se a aplicação de métodos eletrolíticos à dissolução.

Certos metais em contacto com certas soluções têm a propriedade de deixar passar corrente em uma direção somente: esta é a chamada ação retificadora da corrente(4) . Pitzer (apud LONG⁴) diz que se faz uso destes metais para completar o contacto elétrico com o metal dissolvido sob a superfície da solução.

Clark (apud LONG⁴) cita que na solução de ácido nítrico, os metais de importância são o tântalo e o nióbio, sendo o último mais geralmente usado, pelo seu baixo custo.

O nióbio, ou tântalo, é o anodo. Forma-se na sua superfície um filme de óxido não poroso, que impede a passagem de elétrons, ou a descarga de anions. A corrente pode, contudo, passar para outros metais, que estão em contacto com o anodo e, como estes outros metais não têm ação retificadora da corrente, passam para a solução.

O material a ser dissolvido forma um eletrodo diretamente ligado ao suprimento de energia, necessitando

-se então, um processo em batelada. A dificuldade, entretanto, é se se necessitar de uma dissolução contínua, particularmente se o combustível irradiado tiver de ser processado em presença de produtos de fissão altamente radioativos, porque um contacto elétrico adequado deve ser mantido entre o combustível a ser dissolvido e o anodo(18).

Para contornar esta dificuldade usa-se uma cesta anódica perfurada de nióbio (ou tântalo). O combustível a ser dissolvido é colocado nesta cesta, que é eletricamente ligada ao eletrodo positivo: o combustível é tornado anódico pelo contacto com a cesta. Esta tem 50% de área livre, para circulação do eletrólito e passagem da corrente(4). O catodo, que também é de nióbio, circunda a cesta com espaçamento de poucos centímetros(5, por exemplo, que minimiza as correntes de fuga entre os eletrodos e o vaso).

Owen (apud HALL¹⁸) afirma que grandes unidades empregando cestas anódicas e tendo corrente de até 5000A foram construídas e operadas em Savannah River.

Outro equipamento que pode ser usado, para resolução do problema de estabilização do contacto elétrico para operação contínua, é um dissolvedor tubular com multicélulas, onde o material a ser dissolvido está contido num vaso não condutor, com o anodo e o catodo nas duas extremidades. Se o anodo for de tântalo, requer-se seu contacto direto com o material a ser dissolvido, mas se for de um metal inerte, como a platina, não se necessita contacto direto.

De modo geral, a quantidade de gás que evolui é menor para a dissolução eletrolítica do que para a maioria dos métodos químicos, evitando-se também, a produção do hidrogênio. Os metais irradiados se dissolvem na mesma ta

xa que os não irradiados, enquanto que nas dissoluções químicas, a taxa de dissolução é diferente, maior ou menor entre irradiados e não irradiados, dependendo do metal. As opiniões diferem quanto à comparabilidade destas taxas de reação, mas uma diferença de aproximadamente 10% em tempo pode ser predita, para um mesmo rendimento(13).

Durante a dissolução de metais em meio aquoso, envolvem-se duas reações: oxidação do metal, que então passa para a solução na forma iônica e a redução das peças reagentes. Ambas as reações, que têm lugar na interface metal-solução, ocorrem em taxas iguais. Esta taxa de reação é controlada pelo potencial da interface, assim como pela composição da solução e pela temperatura. A variação do primeiro controla a dissolução "química", mas a taxa pode também ser mudada, aplicando-se uma fonte externa de energia elétrica, que alterará o potencial na interface metal-solução. Desta forma, a taxa de dissolução pode ser controlada pelo suprimento de energia elétrica.

Nas soluções de ácido nítrico, a relação potencial-corrente foi encontrada como sendo fortemente dependente da composição da solução e da temperatura, mostrando regiões de passivação e, algumas vezes, densidade limite de corrente. Acima de 60°C, existe passivação; correntes-limites e evolução de gás são evitadas a densidades de corrente entre 0,1 e 2,0 A/cm², em soluções-produto de 1 a 10M em ácido nítrico.

Devem-se estabelecer, ainda, melhores soluções para problemas típicos, antes que a dissolução eletrolítica seja um processo firmemente estabelecido: por exemplos, manter um bom contacto elétrico entre a cesta anódica e o combustível, remover o calor gerado e atingir uma corrente

alta o suficiente, para taxas de dissolução satisfatórias(4).

O contacto elétrico pode-se reduzir pela presença de partículas isoladas da lama entre o combustível e a cesta, especialmente durante a dissolução do zircônio. Filmes não condutores podem também aumentar através da descarga do reator, contendo materiais carbônicos, silícicos e outros.

Pode-se melhorar o contacto entre a cesta anódica e o combustível, aumentando-se a área de contacto e a pressão entre os dois. Para a primeira hipótese, é importante a geometria relativa e para a segunda, uma forte pancada sobre a cesta, através de um batedor mecânico, em intervalos de 1 minuto, ajuda grandemente; também, um peso no topo da carga mantém a pressão sobre as peças do combustível: este peso pode ser preso por molas, para o contacto elétrico com a cesta, proporcionando um fluxo de corrente para o topo da carga de combustível; ainda a recirculação da solução do dissolvidor através da cesta ajuda a clarificar a lama e, então, melhorar o contacto.

O calor pode ser gerado por três razões, numa dissolução eletrólita: calor de reação química, dissipação elétrica da resistência da solução e energia de polarização elétrica nos eletrodos. A geração de calor ocorre somente dentro do volume encerrado pelo catodo e, desta forma, a remoção de calor envolve transferência de calor de zona ativa para as serpentinas de resfriamento e paredes do vaso. A circulação da solução através da cesta anódica, já mencionada como ajuda na remoção da lama, auxilia também na transferência de calor necessária.

As técnicas para aumento da corrente são a maior submersão do combustível, a minimização do espaçamento

entre os eletrodos (diminuição da resistência da célula) e a adequação da transferência de calor (já descrita). A corrente pode também ser aumentada, aumentando-se a voltagem impressa, mas por causa do arco voltaico entre a cesta e o combustível, a voltagem máxima aceita é em torno de 25 Volts. O arco voltaico e a corrosão do anodo de nióbio são muito menos severos, se o dissolvedor for operado abaixo de 15 Volts.

A vantagem importante da dissolução eletrolítica é a possibilidade de se aderir à química dos nitratos, para a qual os procedimentos em extração por solventes estão bem estabelecidos. Pode-se conseguir soluções dos dissolvedores que requeiram ajustamento de alimentação para extração por solventes. Para os sistemas nitratos, que são tratamentos universais, os equipamentos e os próprios problemas químicos são mais simples do que para processos individuais, como Sulfex, Zirflex, etc. A disposição de resíduos é também muito mais fácil para sistemas nitratos, do que para aqueles envolvendo sulfatos, ou halogênios, por exemplo.

2.4.5.4 - Dissolução integral

Como citado em 2.4.5.1, a dissolução, considerada como uma fase do reprocessamento, admite várias opções, cuja escolha vai depender das composições do combustível e da capa.

Quando não é possível separar o combustível de sua capa, seja por processos mecânicos, ou químicos; ou ainda, quando não se pode lixiviar o combustível, uma vez cortado em pequenos pedaços, adere-se à dissolução integral. Esta escolha, além das variáveis já citadas, é envolvida também pelo prisma econômico, o que dificulta consideravelmente. Descrevem-se neste trabalho, visando simplificar, somente 2

processos: o da dissolução de ligas de urânio-alumínio, encapadas de alumínio e o Darex.

Para o primeiro, procede-se à retirada do alumínio da capa, com solução cáustica diluída (aproximadamente 10% em peso de NaOH - ver ítem 2.4.4.2), que não ataca a liga alumínio-urânio do combustível. O urânio se dissolve muito lentamente em concentrações abaixo de 30% de NaOH, mas a 50% de NaOH, as perdas de urânio para a solução de desencapamento tornar-se-iam apreciáveis(4). Então, após esta operação, aumenta-se a concentração da solução de hidróxido de sódio e procede-se à dissolução da liga urânio-alumínio.

As reações químicas para a dissolução desta liga são idênticas às da remoção da capa de alumínio. A fração molar do urânio é praticamente sempre baixa o suficiente, para ser desprezada na estequiometria. Num meio cáustico, ou cáustico contendo nitrato, o alumínio se dissolve rapidamente e o urânio componente da liga é convertido para várias formas de óxido, principalmente para a valência IV. Visto que os óxidos de urânio são insolúveis, sua separação por centrifugação efetua uma redução substancial na quantidade de metal a ser processado e também reduz o volume de resíduo radioativo líquido(4).

O segundo processo é bastante conhecido, aplicável à dissolução integral de combustíveis de urânio ou dióxido de urânio, encapados de aço inoxidável, em mistura de soluções diluídas de ácidos nítrico e clorídrico. Kitts (apud LONG⁴) diz que o dissolvente adequado é HNO_3 5M e HCl 2M. Concentrações mais baixas de ácido clorídrico podem dar origem à passivação e as mais altas causam evolução de hidrogênio. Shefcik (apud LONG⁴) diz que a concentração em cloreto deve ser maior que a quantidade complexada pelo ferro dissolvido. A reação consome 4 moles de áci

do nítrico e 0,15 mol de ácido clorídrico por mol de aço inoxidável dissolvido. O gás residual contém hidrogênio, nitrogênio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de nitrogênio, cloreto de nitrosila e cloro. A taxa inicial de dissolução é em torno de $50 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$: esta taxa decresce ao curso da dissolução, à razão que o íon cloreto vai sendo removido da solução, pela reação com o ácido nítrico, formando cloreto de nitrosila e, possivelmente, cloro livre. O projeto do absorvedor para gases residuais pode minimizar esta perda.

O produto da dissolução Darex requer dois ajustamentos para tornar-se conveniente à extração por solvente tipo Purex: o íon cloreto deve ser quase totalmente removido, para prevenir corrosão no equipamento de aço inoxidável usado na extração por solvente e a concentração do íon nitrato deve ser reduzida à concentração apropriada, em torno de 3M. Shefcik (apud LONG⁴) diz que o primeiro ajustamento se faz por evaporação, ou oxidação, ou ambos; o segundo, por evaporação, ou adição de formaldeído.

Gens (apud LONG⁴) lembra que o processo Darex não pode ser usado para combustíveis com elemento de ligação de sódio, ou sódio-potássio, pela reação explosiva no gás residual, entre o hidrogênio e os óxidos de nitrogênio, cloreto de nitrosila e cloro.

2.4.5.5. - Dissolução de combustível desencapado

A dissolução do combustível é possível, se o revestimento pôde ser removido química ou mecanicamente, em fase anterior ou se o combustível for cortado em pedaços.

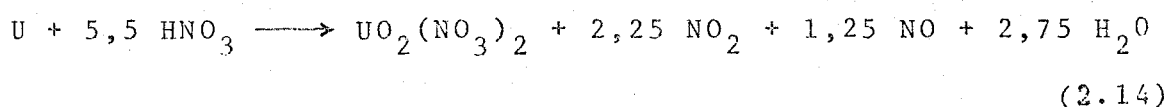
Para a atual geração de reatores de potência, baseados principalmente em urânio ou seus compostos, a dissolução fica facilitada, uma vez que este conteúdo é solúvel

em ácido nítrico. O mais importante, então, passa a ser o controle da reação e o tratamento dos gases remanescentes(20).

Só o desencapamento tipicamente mecânico permite um processo de dissolução contínuo, enquanto que com o método de corte-lixiviação e no desencapamento químico, requer-se o processo em batelada. Como o processo de extração, para separação de urânio e plutônio dos produtos de fissão, é uma operação contínua, a taxa de dissolução do urânio(ou seu composto) deve ser adaptada, de forma a dar uma alimentação contínua às unidades de extração.

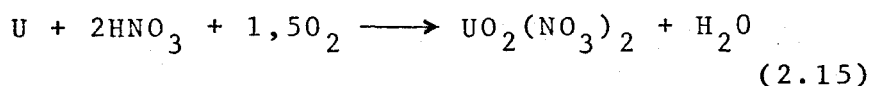
Dependendo das condições iniciais do processo de dissolução, a taxa de reação pode ser bastante alta, o que resulta numa grande capacidade de tratamento diário de toda a usina.

Quando se trata de urânio metálico, este é dissolvido em ácido nítrico fervente, numa concentração geralmente em torno de 11M. A reação pode ser escrita assim:



(esta equação é válida quando o urânio metálico é dissolvido com ácido nítrico, em concentrações acima de 8M e o vapor d'água e os óxidos de nitrogênio chegam ao condensador e deste retornam ao dissolvedor). Oxigênio, ou ar, é adicionado, para oxidar os gases remanescentes, que permanecem incondensados.

No caso onde todos os vapores oxidados são absorvidos e continuamente reciclados para o dissolvedor, como o ácido nítrico, a equação de dissolução se simplifica para:



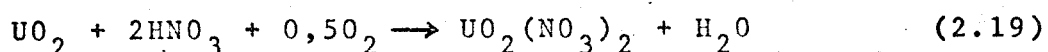
O calor de formação do nitrato de uranila varia de 815 kcal/kg para o $UO_2(NO_3)_2$, até 1 500 kcal/kg para o $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, a $18^\circ C$.

A taxa de dissolução do urânio em ácido nítrico cresce com o aumento das concentrações do ácido nítrico e do metal na solução. Para HNO_3 11M, no ponto de ebulição e concentração nula de nitrato de uranila, a velocidade de reação é em torno de $1 \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (20).

Aumenta-se a corrosão do urânio metálico, aumentando-se a área superficial total exposta. O uso de um eixo metálico no dissolvedor utiliza este efeito e mantém altas taxas de dissolução. Durante a dissolução do urânio metálico, quase todo o urânio na solução está presente em seu estado de valência VI. Quando a solução é separada do metal, a pequena quantidade de urânio IV presente, oxida-se a urânio VI. A maior parte do plutônio presente está no estado III. Quando a solução é separada do metal, esta valência passa a ser IV. Acaba-se a dissolução, enquanto ainda uma quantidade suficiente de ácido livre está presente, para prevenir a formação de polímeros de plutônio insolúveis.

Tem-se mostrado que as ligas de urânio-molibdênio são mais resistentes à irradiação do que o urânio metálico puro e ligas com diferentes teores de molibdênio têm sido usadas em reatores resfriados a gás. A taxa de dissolução destas ligas em ácido nítrico aumenta com a concentração ácida e com a temperatura, como no caso do urânio metálico, mas a taxa de reação aumenta posteriormente, dependendo da quantidade de molibdênio contida na liga. A baixa solubilidade

dependendo da concentração do reagente: varia entre 1 e 2 moles de ácido nítrico por mol de dióxido de urânio. Para ácido nítrico com concentração inicial 4M, requer-se 1 mol por mol de dióxido de urânio. No caso em que todos os gases remanescentes são oxidados, absorvidos e continuamente reciclados para o dissolvedor como ácido nítrico, as equações acima se simplificam para :



O calor de reação é 92 kcal/kg UO_2 . A velocidade de dissolução do dióxido de urânio em ácido nítrico aumenta com o acréscimo da concentração de óxido nítrico; depende também da temperatura e, em grande extensão, da irradiação do material no reator.

O urânio na solução de dissolução está presente como íons de uranila hidratados com o urânio no estado VI; o plutônio está presente como uma mistura de Pu IV e Pu VI.

De modo geral, combustíveis compostos, como a lém de urânio-molibdênio, também urânio-silício, urânio-alumínio, plutônio-alumínio, ou dióxido de urânio-dióxido de plutônio, ou são solúveis em ácido nítrico, ou o urânio pode ser quantitativamente recuperado por lixiviação com aquele(17). Ligas sinterizadas de aço inoxidável e dióxido de urânio requerem ácido sulfúrico seguido de ácido nítrico, ou uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico para dissolução, quando o aço inoxidável é a maior percentagem. Ligas de zircônio-urânio e provavelmente nióbio-urânio não podem ser diretamente dissolvidas em ácido nítrico, ou misturas de ácidos clorídrico e nítrico, pelas reações explosivas do ácido com os compostos in

termetálicos. A presença de fluoreto na razão $F/Zr = 4/1$ previne as explosões. Estas últimas conclusões se referem a combustíveis não irradiados. O efeito das irradiações altas, da ordem de 10 000 MWd/t, não está ainda perfeitamente certificado.

2.4.6 - Separação e recuperação do material de interesse

O reprocessamento é fator importante na economia global de uma central nuclear. Assim sendo, há uma perda máxima admissível de elementos físsil e fértil e também estuda-se uma série de métodos auxiliares em cada fase, como na dissolução, o tratamento do gás residual e a recuperação do ácido nítrico envolvido. Na separação e recuperação do material, têm-se proposto vários tratamentos da alimentação em solução, para remover, ou mudar o estado de oxidação de produtos de fissão específicos, como o zircônio, o nióbio e o rutênio, trazendo menor contaminação na extração por solvente. Em complemento, a alimentação é ajustada em relação às concentrações ácida e salina e à valência do Pu, se presente. Tratamentos auxiliares incluiriam o manuseio de alguma atividade removida neste ponto.

Para a extração, dispõe-se de vários métodos, cada um com suas limitações e suas vantagens. Primordialmente, os métodos se dividem em vias úmida e seca: o primeiro grupo engloba precipitação, troca iônica e extração por solvente; o segundo, volatilidade de clóretos e de fluoretos (destilação fracionada), pirometalurgia e piroquímica (piro-oxidação e eletrólise de sal fundido). Este último grupo será abordado no item 2.5 (Métodos via seca).

O primeiro processo usado para separação do urânio, plutônio e produtos de fissão foi a precipitação. Um

processo de separação em larga escala tinha de ser desenvolvido rapidamente e dispunha-se de pequena quantidade de plutônio. Escolheu-se a precipitação para o trabalho inicial, porque é, entre os processos químicos, o de mais fácil estudo e os dados de laboratório são prontamente utilizáveis em grande escala(6).

A troca iônica tem sido usada para executar separações difíceis em escala de laboratório, tais como isolar e concentrar elementos pesados e produtos de fissão individuais, do grupo das terras raras.

Bruce (apud WELLS⁶) diz que este método tem sido amplamente empregado na concentração de plutônio, ou urânio, no fluxo final dos processos, tais como a extração por solvente. A troca iônica permite fatores de redução de volume, maiores do que a evaporação e está menos sujeito à introdução de impurezas, tais como produtos de corrosão. Cathers e Water (apud WELLS⁶) dizem que sua utilidade é limitada pelo fato de que os materiais de troca iônica mesmo inorgânicos perdem suas propriedades fundamentais, quando expostos à radiação ionizante.

A extração por solvente é muito valiosa pela facilidade que oferece na operação multiestágio, sem aumento do consumo de calor, ou de reagentes. Quando os metais são muito semelhantes nas propriedades, de maneira que uma simples precipitação, ou cristalização, não dê o grau desejado de separação, a extração por solvente será particularmente útil. Comparada com a troca iônica, esta é preferível quando houver pequenas quantidades de metais, ou concentrações baixas a serem separadas, mas a extração por solvente será escolhida quando houver maiores quantidades(8).

Quando se colocam em contacto uma solução aquo

sa, contendo certa concentração de um sal, com uma solução orgânica de um solvente imiscível com a água e se provoca uma mistura íntima, o soluto, após a separação das fases se distribui entre elas, segundo uma proporção definida, que é função das naturezas do solvente e do soluto, das condições de acidez e temperatura, da presença de substâncias que interfiram e da relação de volume fase orgânica/fase aquosa(8).

A relação entre as concentrações de equilíbrio do soluto nas fases orgânica e aquosa é chamada coeficiente de distribuição e é definido como:

$$\text{Coef. distribuição} = D = \frac{\text{Conc. do soluto na fase orgânica}}{\text{Conc. do soluto na fase aquosa}} \quad (2.20)$$

onde as duas fases são aquelas correspondentes ao equilíbrio. Chama-se estágio a uma operação de mistura seguida de uma separação. A nomenclatura usada é mostrada na figura 2.3(8) onde F e E são volumes da alimentação e do solvente e x, y, z e o são concentrações do componente extraível.

O balanço de material do componente extraível pode ser expresso como:

$$Fz = Fx + Ey \quad (2.21)$$

Pela definição, o coeficiente de distribuição D é :

$$D = \frac{y}{x} \quad (2.22)$$

De (2.21) e (2.22)

$$y = \frac{Dz}{1 + \frac{ED}{F}} \quad (2.23)$$

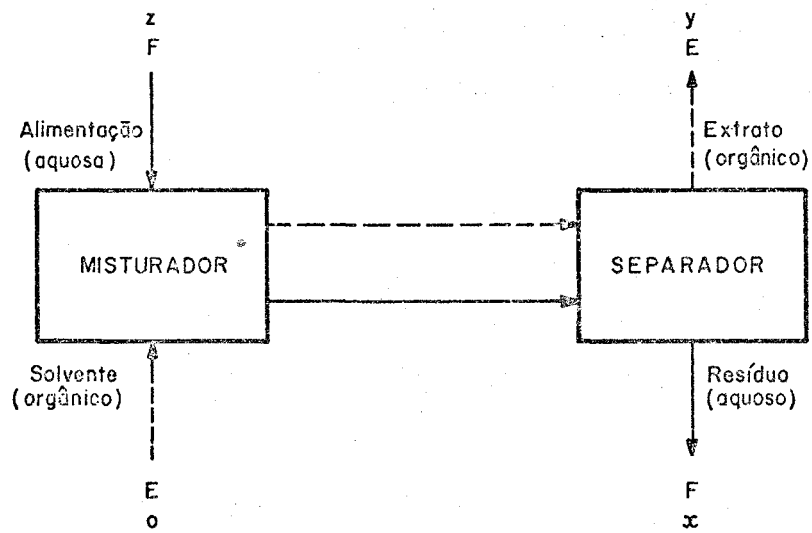


Figura 2.3

Estágio simples de extração por solvente

e a fração extraída é :

$$\rho = \frac{\text{quantidade de material extraído}}{\text{quantidade de mat. na alimentação}} = \frac{Ey}{Fz} = \frac{\frac{ED}{F}}{1 + \frac{ED}{F}} \quad (2.24)$$

A taxa de solvente na alimentação, necessária para uma dada fração extraída é :

$$\frac{E}{F} = \frac{\rho}{D(1 - \rho)} \quad (2.25)$$

Vê-se pela equação (2.24) que quanto maior a relação E/F, maior será a fração extraída, mas, (2.25) mostra que uma quantidade infinita de solvente será necessária para completa extração ($\rho = 1$) num contacto simples.

O solvente que sai de um contacto simples ainda é capaz de extrair mais componente metálico da alimentação aquosa adicional, porque a concentração da alimentação z é maior que a concentração x na fase aquosa, com a qual o solvente estaria em equilíbrio. É possível, portanto, reduzir a quantidade de solvente necessária para uma dada fração extraível pelo uso de contacto múltiplo entre o solvente e a fase aquosa em contracorrente. Quando o número de estágios aumenta indefinidamente, a concentração extraente orgânica se aproxima de equilíbrio com a alimentação aquosa, tal que no limite:

$$y = Dz \quad (2.26)$$

Então:

$$\rho = \frac{Ey}{Fz} = \frac{ED}{F} \quad (2.27)$$

ou,

$$\frac{E}{F_{\min}} = \frac{\rho}{D} \quad (2.28)$$

Com um grande número de estágios, torna-se possível aproximar a extração completa com uma quantidade finita de solvente. Com um número limite de estágios, a quantidade de solvente para uma dada fração extraída, permanece entre as equações (2.25) e (2.28).

Como o solvente é geralmente caro, é desejável lavá-lo, para retirar os componentes extraídos e reciclá-lo para re-uso. O conjunto de estágios de extração por solvente, para extrair o composto de alimentação chama-se seção de extração e o conjunto de estágios usado para lavar este componente e colocá-lo na fase aquosa, chama-se seção de esgotamento. Na prática, constroi-se uma bateria de misturadores e separadores, como na figura 2.4(8), onde as fases são misturadas e separadas alternadamente, ou com colunas em contracorrente, nas quais as duas fases estão em contacto contínuo e há troca constante de material.

Quando mais de um componente da alimentação é extraível, uma seção de extração e uma seção de esgotamento somente, não são suficientes para produzir qualquer componente na forma pura, visto que a fase orgânica que deixa a seção de extração, levará ambos os componentes consigo. Para separar o componente mais extraível na forma pura, é necessário adicionar uma seção de lavagem, que tem por função trazer novamente para a fase aquosa todos os componentes que deixam a seção de extração, na fase orgânica, exceto o mais extraível.

Uma operação deste tipo, na qual dois ou mais componentes extraíveis são separados pela distribuição entre dois solventes em contracorrente, é chamada "extração fracionada".

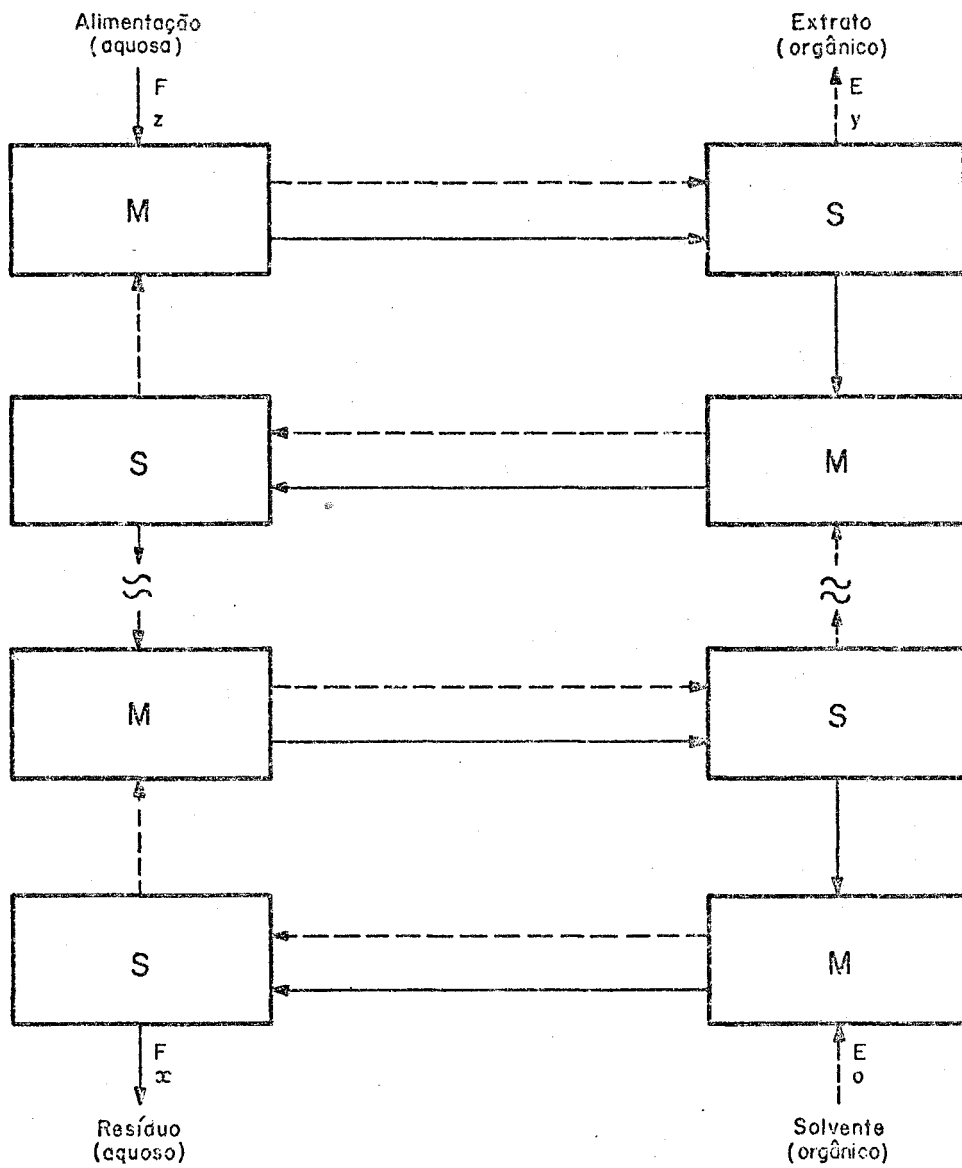


Figura 2.4

Multiestágio de extração por solvente em contracorrente

A separação de dois componentes por extração fracionada é possível, quando o coeficiente de distribuição de um componente D_i difere de D_j , de outro componente. As concentrações do componente i , na fase orgânica y_i e na fase aquosa x_i , que saem do estágio, são relacionados por:

$$y_i = D_i x_i \quad (2.29)$$

e para o componente j da mesma forma:

$$y_j = D_j x_j \quad (2.30)$$

A razão da concentração na fase orgânica é relacionada com a razão na fase aquosa por :

$$\frac{y_i}{y_j} = \frac{D_i x_i}{D_j x_j} \quad (2.31)$$

A separação é possível quando $D_i/D_j \neq 1$. A relação dos coeficientes de distribuição é uma medida da facilidade, ou dificuldade, de uma separação por extração por solvente e é conhecida como fator de separação α :

$$\alpha = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{D_i}{D_j} \quad (2.32)$$

O controle do coeficiente de distribuição é um dos fatores mais importantes para a obtenção de uma boa separação com extração por solvente.

Numa extração simples (sem fracionamento), deseja-se um alto valor para o coeficiente de distribuição, porque o volume do solvente requerido será então, pequeno. Num esgotamento simples (sem fracionamento), deseja-se um pequeno valor para o coeficiente de distribuição, porque o volume

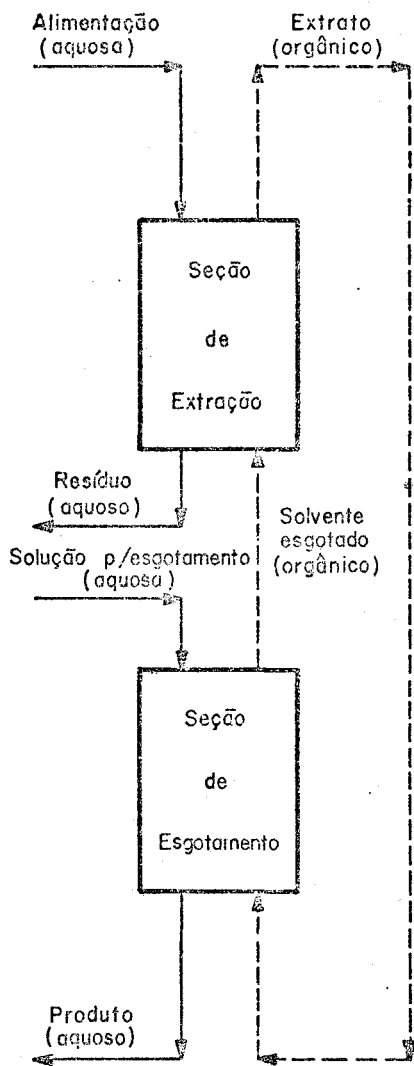


Figura 2.5
 Extração Simples
 (extração por solvente com reciclagem)

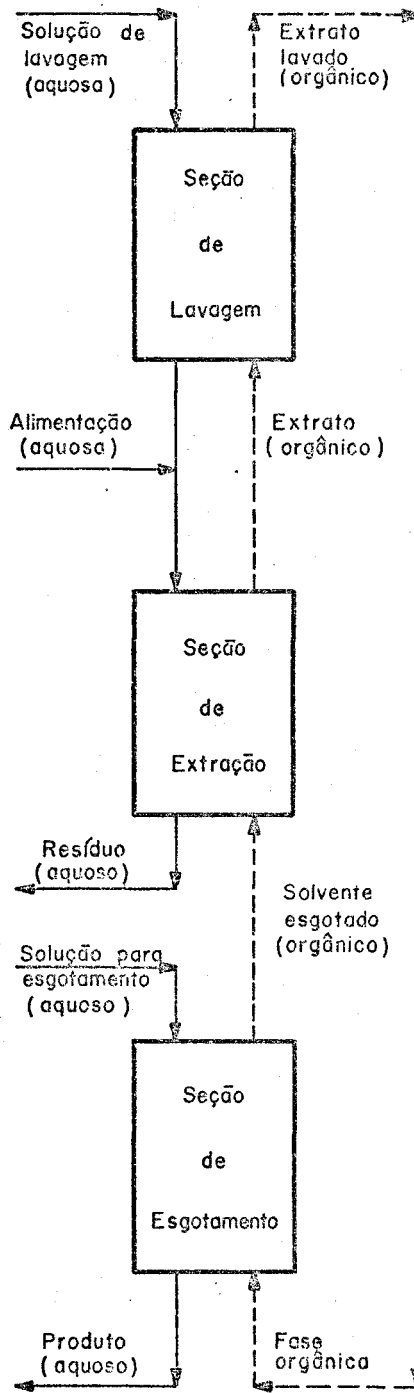


Figura 2.6
 Extração fracionada
 (de dois componentes extraíveis)

da solução de esgotamento será pequeno e a concentração do produto será alta. Na extração fracionada, quando se faz a separação de dois componentes extraíveis, a relação de seus coeficientes de distribuição diferirá da unidade o mais possível. Além disso, a relação ótima do fluxo da fase aquosa para o da fase orgânica, que é dada aproximadamente por

$$\left(\frac{S}{E}\right)_{\text{ótimo}} = \sqrt{D_1 D_2} \quad (2.33)$$

não deve-se desviar muito da unidade, já que a maior parte dos contactores para extração fracionada, operam melhor nestas condições(8).

Sabendo-se então, que o controle do coeficiente de distribuição é fundamental para qualquer separação, deve-se citar que os principais fatores que afetam seu valor são espécie do elemento a ser extraído, potencial de oxidação da fase aquosa, natureza do solvente, concentrações dos agentes complexante e salino, presença de outros elementos extraíveis e a concentração do íon hidrogênio na fase aquosa.

A teoria da extração fracionada se desenvolve com a consideração de que haja equilíbrio entre as fases orgânica e aquosa, que saem de cada estágio. Daí, faz-se balanço de material e estabelecem-se relações de equilíbrio. O número de estágios necessário é determinado a partir da relação-limite de fluxos.

Aqui não se aprofunda mais em teoria de extração por solvente, devido à consideração mais demorada que ter-se-ia de fazer, só ficando completa, se se começasse desde diagramas de equilíbrio e de operação. Este assunto foi abordado com detalhes por SOARES²² em trabalho recente.

2.4.7 - Tratamento de rejeitos

Uma indústria ligada à produção de energia nuclear, como qualquer outra indústria, tem o problema de dispor seus rejeitos. Qualquer rejeito, de modo geral, é tóxico, pelas suas propriedades químicas, ou pelo seu conteúdo bacteriológico, mas um rejeito radioativo não pode ser tratado, para diminuir sua toxidez, antes de ser armazenado, para que sua atividade decaia até um nível aceitável. Algumas vezes, pode-se descarregar um rejeito de nível intermediário, numa área protegida, estabelecendo-se o tempo necessário para o decaimento e aqueles em concentração baixa podem ser dispersos, com segurança, no meio ambiente(23).

Há muitas fontes de rejeito radioativo e este pode ser sólido, líquido ou gasoso. As fontes são os materiais ativados, ou como o ar e a água circulando num reator nuclear, ou como isótopos radioativos (resíduo sólido), tal qual os elementos estruturais, após algum tempo de uso. Também se produz rejeito em operações ligadas ao programa de energia atômica, como o efluente do tratamento de minério de urânio, como no refinamento e fabricação de combustíveis para reatores, como no preparo de radioisótopos para uma grande variedade de estudos físicos e químicos, como a disposição de material de pesquisa, utilizado em aceleradores de partículas e outros. Estes rejeitos são em grande volume, mas a radioatividade associada a eles é desprezível, comparada com a dos produtos de fissão, produzidos nos combustíveis nucleares. Normalmente, não são problemas no local do reator e sim, nas usinas de reprocessamento.

Os métodos de disposição do resíduo radioativo dependem de sua natureza física, do tipo de radioatividade presente e de suas propriedades químicas. Quase todos os

rejeitos produzidos em grande escala, em altos níveis de radioatividade, são provenientes de extração por solvente, para recuperação do urânio e plutônio, ocorrendo em soluções aquosas de sais, em meio ácido ou alcalino.

A Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos criou regulamento, governando a disposição do resíduo radioativo e as concentrações dos materiais que podem ser dispersos na água, ou no ar. Ela é determinada pelos seguintes fatores: atividade específica dos isótopos, sua meia-vida biológica (isto é, o tempo necessário para que sua concentração no corpo seja reduzida à metade pelos processos biológicos), o ciclo químico do organismo com a sua entrada (por exemplo, a presença de Pu^{239} ou Sr^{90} , que são especialmente tóxicos), o tipo e a energia da radiação emitida pelos isótopos e finalmente, suas meias-vidas. A tabela 2.5(23) mostra os núclídeos cuja concentração de descarga devem ser mantidas abaixo de 10^{-5} $\mu\text{Ci/ml}$. Quando se considera a ação de um radioisótopo no organismo, não é suficiente considerar o isótopo somente, pois seus filhos são, às vezes, mais importantes biologicamente, que eles próprios. Por esta causa, quando sua meia-vida radioativa for pequena o suficiente para produzir uma atividade específica alta, cada isótopo deverá ser considerado com seus filhos, em equilíbrio secular.

Há dois métodos gerais de disposição de resíduos radioativos: diluição-dispersão e concentração-contenção, o primeiro para grandes volumes de resíduos de baixo nível e o segundo para concentrar, num recipiente permanente, tanto quanto possível, radioisótopos de meia-vida longa em um único radioisótopo. Há, entretanto, limitações no grau de concentração, pois quanto mais concentrado o radioisótopo, mais difícil se torna dissipar sua energia de decaimento. Mesmo quando se consegue a conversão completa de um rejeito de

alto nível para um único composto radioativo, ter-se-á novamente um rejeito da mesma espécie, trabalhando-se, ainda, com operações remotas, dispendiosas em relação ao total do processo de recuperação(23).

Os métodos em desenvolvimento para disposição de resíduos se resumem em sua transformação em sólidos quimicamente inertes, ou estocagem em estruturas geologicamente inertes. Em geral, os radioisótopos residuais que devem ser fixados como sólidos quimicamente inertes, são convertidos em seus óxidos, por decomposição térmica dos nitratos presentes na maioria dos efluentes de processo em usinas. Estes óxidos podem então ser incorporados em argila, na terra, ou em cristais sintéticos.

Os rejeitos líquidos são muito frequentes e comumente são divididos em alto, intermediário e baixo níveis, sendo os dois últimos geralmente considerados em conjunto.

Quase sempre, todo o rejeito dos combustíveis nucleares aparece como líquido de alto nível, proveniente das usinas de reprocessamento. O único método satisfatório em grande escala é a estocagem deste rejeito em tanques subterrâneos, que é um método dispendioso, só usado para rejeito de nível suficientemente alto, que o justifique. Como o custo da estocagem é fixado pelo volume do resíduo, pode-se minimizá-lo por evaporação, sabendo-se entretanto que há um limite para o grau de concentração.

O projeto dos tanques de disposição dos rejeitos leva em conta o fato importante de os produtos de fissão conterem aproximadamente 5% da energia total recuperável dos processos de fissão. Em tanques de estocagem convencionais

nais, como em Hanford e Savannah River, o volume de resíduo estocado é grande, relativamente à área de dissipação de calor. Então, utiliza-se um resfriamento adicional, para evitar condições perigosas, pelo aquecimento nos tanques. A natureza exata do problema de aquecimento num tanque de estocagem de resíduo é uma função complexa da irradiação e do resfriamento do combustível e da taxa na qual os resíduos são acondicionados no tanque. Tem-se uma idéia das grandezas de potência envolvidas pela figura 2.7(23), onde a potência total dos produtos de fissão, em Watts/kg de U^{235} original é locada contra o tempo de resfriamento t , para dois diferentes tempos de irradiação T . Para tempos de irradiação e de decaimento dados, a potência dos produtos de fissão é aproximadamente proporcional ao fluxo do reator no qual os resíduos são produzidos(23).

Entretanto, os tanques não são satisfatórios para a disposição permanente dos resíduos, posto que estes contêm grandes quantidades de Cs^{137} e Sr^{90} , cada com meia-vida em torno de 30 anos, o que requereria centenas ou milhares de anos para que decaíssem até um nível seguro. Também, os resíduos contêm concentrações pequenas, mas letais, de emissores alfa, como plutônio e amerício. Torna-se então impossível garantir por um tanque de estocagem, que o rejeito tenha decaído adequadamente. Entretanto, adotam-se soluções conciliatórias, como converter o rejeito num sólido tão insolúvel, que toda a sua atividade seja permanentemente imobilizada, ou como estocar o rejeito sob terra, numa formação geológica tão estável e impermeável, que o escape seja impossível.

Os locais propostos para a disposição dos resíduos de alto nível são poços profundos, jazidas de sal e o próprio oceano(23). A respeito de locais sob terra em con-

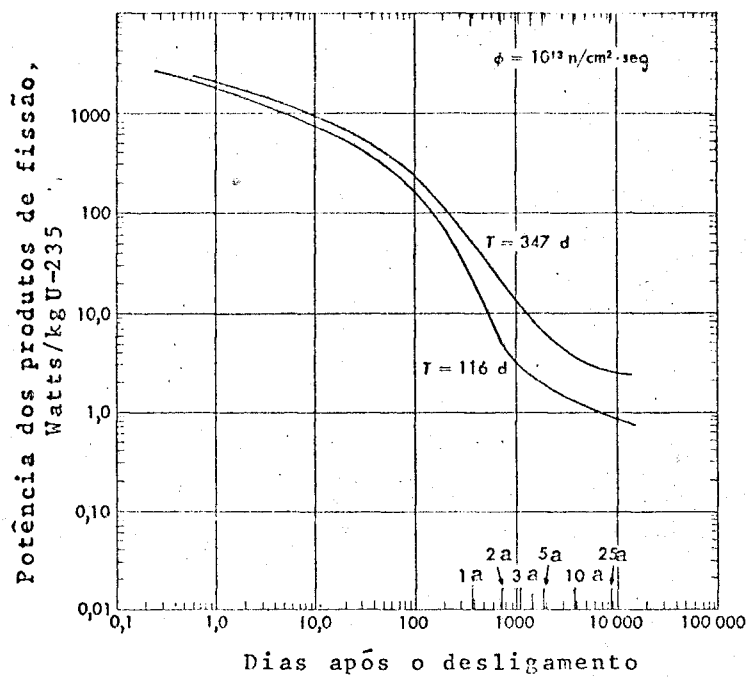


Figura 2.7

Decaimento da potência dos produtos de fissão.

sideração, têm-se incertezas quanto à fuga e resistência para a energia de decaimento, que pode gerar altas temperaturas nos concentrados de produtos de fissão confinados. As jazidas de sal parecem melhores sob este aspecto, uma vez que o sal é impermeável, suficientemente plástico para corrigir fendas e de boa condutividade térmica. O grande volume do oceano poderia suportar por muitos anos a acumulação dos resíduos de produtos de fissão, sem exceder os níveis permitidos de radioatividade, se a atividade fosse uniformemente distribuída. Entretanto, não se conhece uma forma de obter esta dispersão perfeita e as variações de concentrações são tão grandes, que os seres vivos do mar poderiam concentrar uma grande parte desta atividade. Concorda-se que o oceano geralmente não é conveniente para resíduos de alto nível, apesar de ser satisfatório para níveis intermediários e baixos.

Os rejeitos de níveis baixo e intermediário requerem tratamentos como preparação para a sua disposição. Um tratamento proveitoso é aquele que concentra economicamente toda a radioatividade num volume tão pequeno quanto possível, deixando a maioria do volume do resíduo livre para descarga(23).

Os contaminantes radioativos na água residual são geralmente catiônicos e podem ser removidos por troca iônica. A resina gasta pode ser regenerada para dar um resíduo líquido mais concentrado, mas é mais conveniente a sua disposição como resíduo radioativo sólido.

Um método muito usado para concentrar a atividade de rejeitos líquidos é a precipitação. Quando as concentrações das espécies radioativas são muito baixas para se precipitarem por si próprias, adiciona-se um carreador, que auxilia o mecanismo. Deve-se prever, entretanto, que sendo um

grande volume de rejeito a ser tratado, o agente precipitante deve ser de baixo custo. Dois precipitantes muito usados, que podem carrear muitos elementos, são os hidróxidos de alumínio e fêrrico.

Vários tipos de leitos adsorventes, como os de areia ou os orgânicos, são usados para descontaminação da água de rejeitos radioativos. As propriedades de troca iônica de alguns solos são utilizadas para remover radioatividade, em resíduos que já tenham sofrido precipitação.

Depois de passar por algum dos tratamentos antes citados, os efluentes da maioria dos resíduos de baixo nível podem ser descarregados com segurança. Entretanto, os de nível intermediário, após terem sofrido precipitação, nos Estados Unidos são filtrados no terreno de uma área controlada, onde se faz estudo com traçadores sobre a migração das espécies radioativas através do solo, para assegurar que o limite de tolerância não está sendo excedido fora da área controlada. Na Grã-Bretanha, onde se dispõe de menor área em terra, os efluentes do tratamento de precipitação são enviados através de uma tubulação, até vários quilômetros dentro do mar, onde são descarregados. Estudos de migração têm mostrado que por este método os resíduos descarregados são dispostos adequadamente, assegurando um nível seguro de radioatividade.

Quanto aos resíduos sólidos, a maioria é de baixo nível, sendo tratados para reduzir seu volume para estocagem. Geralmente, provêm de rejeitos líquidos ou gasosos.

Nas instalações da USAEC, os resíduos radioativos sólidos são enterrados numa área controlada, geralmente em pequena profundidade, se o nível de atividade não é

muito grande(23). Os resíduos muito ativos são levados para o oceano.

Os resíduos podem ser reduzidos em volume por queima, ou por compressão e empacotamento. A queima dá melhores resultados, mas pode ser aplicada a poucos materiais e tem a desvantagem da produção de fumaça radioativa.

O material a ser disposto no oceano é encerrado em tambores e selado com concreto. Este método pode ser adaptado a resíduos líquidos, misturando-os com cimento no tambor, para formar concreto e então procedendo-se à selagem.

Os rejeitos gasosos aparecem principalmente da ativação em reator nuclear e da evolução de soluções radioativas na usina de reprocessamento. De modo geral, este tipo de rejeito contém muito pouca radioatividade devida a isótopos de grande meia-vida, sendo geralmente disperso na própria atmosfera, depois de ser filtrado.

O xenônio e o criptônio formados na fissão escapam quando os elementos combustíveis do reator são dissolvidos. Sob determinadas condições, o iodo não combinado e o rutênio como tetróxido podem-se volatilizar. Filtragens, ou lavagens químicas, podem remover a atividade devida ao rutênio. O iodo, que ocorre em nível substancial como I^{131} , é retirado da corrente gasosa pela passagem através de uma torre, cuja cobertura é feita de nitrato de prata. A maior fonte de atividade gasosa de combustível de reatores resfriados por pouco tempo é o Xe^{133} .

Até hoje, não se estocaram resíduos gasosos sob terra, à pressão e temperatura ambiente, porquanto sua concentração muito baixa requereria equipamentos de estocagem de grande volume.

2.5 - Métodos via seca

Já se disse que os métodos por via seca são os baseados em volatilização, os processos pirometalúrgicos e os piroquímicos.

Os processos de volatilização baseiam-se nas diferenças em volatilidade e estabilidade dos haletos, considerando-se destes os iodetos, cloretos e fluoretos. Quanto aos iodetos, como o tetraiodeto de urânio é volátil, faz-se o urânio reagir com o iodo a 600°C e o produto resultante é decomposto a 1200°C (24). Para os cloretos, utilizam-se as diferenças em volatilidade entre os cloretos de urânio e os cloretos de produtos de fissão. A cloretação do dióxido de urânio a tetracloreto de urânio elimina os cloretos de produtos de fissão voláteis e numa fase posterior, a volatilização do hexacloreto de urânio deixa como resíduo os cloretos dos álcalis e das terras raras.

Como há dificuldades na recuperação de produtos puros, dentro da tecnologia presente, tem-se concentrado esforços no desenvolvimento da volatilização dos fluoretos, mais do que quaisquer outros processos para haletos.

A volatilização dos fluoretos é baseada nas propriedades químicas e físicas dos fluoretos voláteis de urânio e plutônio, que favorecem sua separação de outros materiais presentes no combustível.

O hexafluoreto de urânio é um composto estável, quando em atmosfera seca e inerte, decompõe-se por reação, vapor d'água, ou fortes agentes redutores. Sua pressão de vapor é 1 atm a 56,5°C e seu ponto triplo está à temperatura de 64°C e pressão de 1137mm de Hg(24). Desta forma, o hexafluoreto de urânio pode estar nos estados sólido, líquido e gasoso, dentro de uma faixa limitada e satisfatória de temperatura e pressão.

A estabilidade química dos hexafluoretos de plutônio, neptúnio e urânio decresce na ordem U, Np, Pu: esta diferença em propriedades pode ser utilizada para sua separação. A limitada estabilidade do hexafluoreto de plutônio pode ser expressa pela constante de equilíbrio do sistema $\text{PuF}_6 \rightleftharpoons \text{PuF}_4 + \text{F}_2$:

$$\log K = \frac{-1331}{T(^{\circ}\text{K})} - 0,275, \text{ onde } K = \frac{[\text{Pu F}_6]}{[\text{F}_2]} \quad (2.34)$$

ou pelos dados cinéticos, que mostram que a taxa de decomposição do Pu é alta a 300°C(24).

Não existem fluoretos inorgânicos voláteis de

tório. No caso, a fluoretação dos combustíveis de urânio-tório, somente separa o urânio, deixando o tetrafluoreto de tório como resíduo entre os produtos de fissão.

Muitos dos produtos de fissão também formam compostos não voláteis, sendo que a maioria dos isótopos de grande meia-vida permanecem no resíduo da fluoretação. Os produtos voláteis podem ser satisfatoriamente separados do hexafluoreto de urânio por destilação ou por adsorção-desorção. Na tabela 2.6(4) mostra-se a volatilidade relativa dos fluoretos de produtos de fissão.

Há um procedimento geral para o processo de volatilização dos fluoretos, mas a variação nas interconexões dependerá do tipo de combustível e dos reagentes usados. As operações principais são: desencapamento químico ou mecânico; pulverização do combustível; fluoretação com um composto inter-halogênico seguido por flúor (ou com flúor somente); coleta, purificação e conversão a óxidos (ou outros materiais para fabricação) dos hexafluoretos de urânio e plutônio; regeneração, purificação e reciclagem dos reagentes; tratamento de rejeitos.

Presentemente, o maior desenvolvimento na volatilização dos fluoretos é pelo uso do leito fluidizado de alumina, para a execução das três primeiras fases. A alumina é preferida porque ela promove troca de calor para as reações exotérmicas, propicia um bom contacto entre gases e sólidos e facilita a transferência dos produtos de fissão sólidos para os recipientes de resíduo.

A coleta dos hexafluoretos de urânio e plutônio pode ser feita por condensação ou adsorção em fluoretos inorgânicos.

T A B E L A 2.6

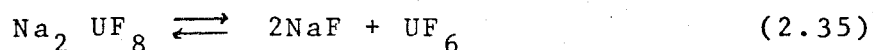
VOLATILIDADES RELATIVAS DE ALGUNS FLUORETOS IMPORTANTES NO REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS

Fluoretos não voláteis	Fluoretos levemente voláteis	Fluoretos relativamente voláteis	Fluoretos voláteis
Terras raras	Zircônio	Rutênio	Iodo
Estrôncio	Berílio	Nióbio	Telúrio
Césio	Estanho	Antimônio	Molibdênio**
Bário		Cromo*	Tecnécio
Ítrio			Neptúnio
			Plutônio

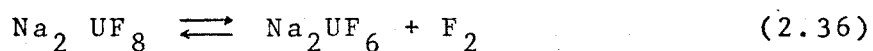
* - presente na corrosão do equipamento.

** - de grande importância como produto de fissão, para curtos tempos de decaimento do combustível. Aparece também como elemento de liga no combustível, ou nos produtos de corrosão do equipamento.

O hexafluoreto de urânio pode ser purificado por sorção ou destilação. Na sorção, a técnica é fazê-lo reagir com o fluoreto de sódio, para formar o fluoruranoato di-sódico. Sob certas condições, este produto pode-se decompor, regenerando o hexafluoreto de urânio:



e a presença do flúor previne a reação competitiva:



A sorção reversível do hexafluoreto de urânio torna possível sua purificação por técnicas que exploram a diferença entre seu comportamento e o dos fluoretos de outros metais.

McNeese (apud LONG⁴) diz que a taxa de sorção do hexafluoreto de urânio em pastilhas de fluoreto de sódio é controlada pela transferência do primeiro através de um filme gasoso estanque, em torno da pastilha, pela sua difusão no estado gasoso dentro dos poros da pastilha e através de uma camada do complexo hexafluoreto de urânio-fluoreto de sódio, envolvendo o fluoreto de sódio não reagido. A sorção cessa quando os poros da superfície externa da pastilha estão preenchidos com o complexo.

O comportamento dos fluoretos (exceto o de urânio) nas pastilhas de fluoreto de sódio não é inteiramente conhecido. Cathers (apud LONG⁴) diz que os fluoretos de urânio e de telúrio não são sorvidos a 100°C, mas os de nióbio, cromo e antimônio são sorvidos irreversivelmente, enquanto que os de neptúlio e tecnécio são sorvidos e desorvidos pelo hexafluoreto de urânio.

A purificação por destilação foi proposta para o hexafluoreto de urânio produzido num fluoretador de leito fluidizado. Steindler (apud LONG⁴) afirma que quando misturas de urânio e plutônio são fluoretadas num leito fluidizado, o urânio tende a se volatilizar em primeiro lugar, provavelmente porque qualquer hexafluoreto de plutônio que se forme, funciona como agente fluoretante e cede o flúor que lhe está ligado ao urânio. O hexafluoreto de plutônio se decompõe para tetrafluoreto termicamente, ou pelos efeitos de radiação alfa ou gama. A decomposição espontânea, a partir de seu próprio decaimento alfa é em torno de 1% por dia, para o estado sólido, à temperatura ambiente, entretanto a decomposição térmica a 280°C é quase completa, após 1 hora. Então, a reação gasosa deve ser favorecida, se o plutônio tiver de ser mantido na forma volátil.

Trevorrow (apud LONG⁴) diz que a mistura dos hexafluoretos de urânio e plutônio obtida num processo pode ser separada por decomposição térmica do composto de plutônio, seguida de refluoretação.

A conversão final dos fluoretos em óxidos é feita rotineiramente em escala industrial. Novos métodos, baseados na conversão direta, que são mais promissores para a economia do ciclo do combustível, têm sido desenvolvidos ou estão em investigação.

A regeneração, purificação e reciclagem dos reagentes são necessárias para sua recuperação e para minimizar o resíduo que é produzido.

O resíduo ativo se origina em várias partes da instalação. Os resíduos sólidos altamente ativos são transferidos do leito fluidizado para recipientes próprios.

Produz-se resíduo concentrado como sólidos ou líquidos, durante as fases de purificação dos produtos e reagentes. Os resíduos gasosos consistem principalmente de gases raros.

O reprocessamento do combustível por volatilização é geralmente considerado como um dos procedimentos destinados a competir com os processos em meio aquoso, fundamentado no alto fator de descontaminação conseguido, no volume reduzido, na relativa simplicidade das instalações e na obtenção direta de resíduos concentrados(24). O decréscimo dos riscos de criticalidade e a ausência de danos da radiação, com suas conseqüências no tempo de resfriamento e custo de estocagem do combustível, contribuem também para esta consideração. Outra vantagem é que um dos produtos finais, o hexafluoreto de urânio, pode ser introduzido diretamente numa cascata de enriquecimento isotópico. Finalmente, tratamentos muito simples permitem a transformação dos fluoretos em óxidos, ou metais.

O significado do desenvolvimento de novas técnicas de reprocessamento pode ser mais facilmente compreendido se se refere ao desenvolvimento esperado para combustíveis com taxa de irradiação alta. As mudanças podem ser resumidas no seguinte:

- potencial de dano das radiações acrescido, devido aos produtos de fissão e elementos transurânicos;

- custos de estocagem de material físsil maiores, se longos tempos de resfriamento são exigidos;

- problemas de perda de calor, devidos à grande quantidade de produtos de fissão;

- custos de transporte de material altamente radioativo, com as precauções associadas à saúde do público;

- produção de grandes quantidades de trítio, iodo e criptônio -85;

- mudanças significativas na composição isotópica do combustível, devido à irradiação e reciclagem de materiais físséis, aumentando as atividades neutrônica, α , β e γ dos isótopos de urânio e plutônio (U^{232} , U^{237} e Pu^{238} , Pu^{240} , Pu^{241} , Pu^{242}).

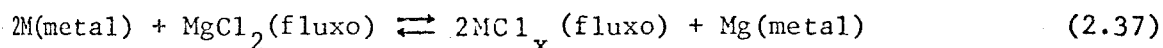
Este desenvolvimento terá consequências na economia de todo o ciclo do combustível: isto explica porque existe um crescente esforço no desenvolvimento do processo de volatilização dos fluoretos(24).

Os processos pirometalúrgicos têm como objetivo dispor de um curto período de decaimento, para minimizar o custo do capital investido; eliminar o dano da radiação do elemento combustível; reenriquecer o combustível e controlar a concentração dos produtos de fissão, para manter a qualidade metalúrgica do combustível(4). Uma vantagem importante dos processos pirometalúrgicos, comparados com a extração por solvente, ou processos de volatilização, é a retenção dos elementos de liga ainda utilizáveis. Com isto, diminui-se o custo de um novo metal para refabricação dos elementos combustíveis, como também o custo dos reagentes para retirada dos elementos de ligação, diminuindo o volume do resíduo, usualmente de mais da metade. Em contraste com a volatilização dos fluoretos e extração por solvente, os processos piroquímicos e pirometalúrgicos não removem a maioria dos produtos de fissão, o que não é importante, pois estes métodos estão sendo desenvolvidos para combustíveis de reatores rápidos, para os

quais o efeito de envenenamento de nêutrons dos produtos de fissão é relativamente sem importância. Por causa da baixa descontaminação, os combustíveis devem ser fabricados remotamente, mas esta consideração também é de pequena consequência, para combustíveis que são reciclados poucas vezes no reator, pelo crescimento dos elementos pesados, que torna a refabricação, de qualquer forma, remota.

Nos métodos pirometalúrgicos para reprocessamento de combustíveis nucleares, uma fase metálica líquida é usada de alguma forma e então requer-se normalmente temperaturas elevadas. Muitos processos ou partes de processos têm sido propostos e investigados: entretanto as generalizações são difíceis de serem obtidas, por serem vagas, ou ineficientes, ou ambas. O processo pode envolver uma ou duas fases líquidas (ambas podem ser metálicas, ou uma pode ser metálica e a outra um fluxo, como um sal fundido, por exemplo). O processo pode, ou não envolver reações de oxi-redução.

Muitos sais são reduzidos com magnésio, ou cálcio. O urânio é usualmente oxidado com cloreto de zinco e a oxidação controlada das impurezas pode ser obtida com cloreto de magnésio(4). Se M representa um metal de valência x, facilmente oxidável, então a reação típica com cloreto de magnésio na fase fluxo é:



O cloreto de magnésio oxida as terras raras, o bário e o amerício, mas deixa o urânio, o plutônio, o tório e os metais como nióbio, molibdênio e rutênio na fase metálica.

Alguns mecanismos importantes de purificação

metalúrgica são: extração por solvente, cristalização fracionada (ou precipitação), escorificação de impurezas, volatilização e migração de determinados constituintes em paredes porosas de recipientes.

Na extração por solvente, vários metais, inclusive prata, magnésio e cádmio são moderadamente solúveis em urânio e podem ser usados para a extração dos produtos de fissão do urânio irradiado. Um dos métodos mais estudados deste tipo de extração é com prata, como mostrado na figura 2.8(4). Dwyer (apud LONG⁴) diz que a solubilidade da prata fundida em urânio fundido a 1135°C é somente 0,3% em peso e a solubilidade do urânio em prata fundida nesta temperatura é 4% em peso. Entre os produtos de fissão mais abundantes, o rutênio e o molibdênio não são extraídos, o zircônio e as terras raras são extraídos em vários graus e os metais alcalinos terrosos são completamente extraídos e vaporizados do produto fundido. A prata pode ser purificada por esgotamento dos produtos de fissão e plutônio do cloreto de sódio fundido, contendo cloreto de prata suficiente para servir como agente oxidante. O sal contaminado requer uma purificação subsequente, possivelmente por eletrólise.

Abrem-se novas perspectivas na extração por solvente em pirometalurgia, se se faz uso de reações de oxidação-redução, para mudar a extratibilidade de determinadas substâncias. A fase metálica é bismuto, contendo uma pequena quantidade de urânio, a fase salina é o eutético de cloreto de sódio-cloreto de potássio, contendo cloreto de magnésio (4). Neste processo, os produtos de fissão mais facilmente oxidados são extraídos na fase salina, junto com algum zircônio e urânio. O urânio é lavado numa fase de bismuto, contendo magnésio como redutor. Em sequência, o urânio é esgotado da fase bismuto por um processo salino e então retorna ao

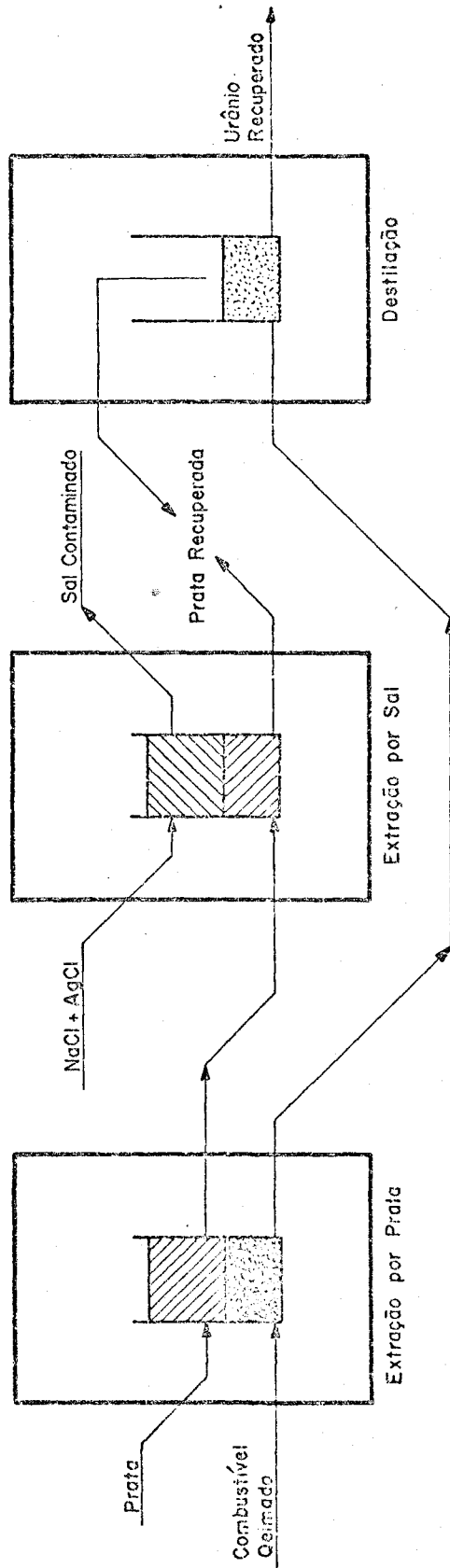


Figura 2.8
 Processo de extração com prata

contactor de extração. O número ótimo de estágios de equilíbrio na fase de extração está entre um e dois. Requerem-se três estágios de equilíbrio para lavar o urânio da lama extraente.

Burris (apud LONG⁴) diz que na cristalização fracionada encontraram-se algumas separações úteis, resfriando-se soluções de urânio, plutônio, ou tório, num metal líquido de baixo ponto de fusão, para precipitar o elemento actinídico como um composto inter-metálico com o solvente metálico. Os solventes metálicos líquidos mais usados são o zinco, o cádmio, o magnésio e o chumbo. Tem-se estudado também o mercúrio, o bismuto, o alumínio e ligas destes elementos. O zinco e suas ligas têm recebido maior atenção, os últimos ensaios envolvendo zinco líquido sendo chamados processo piro-zinco. O zinco fundido é solvente para a maioria dos combustíveis e materiais estruturais. Todos os metais comuns são solúveis a 750°C e o dióxido de urânio pode ser dissolvido em zinco que contenha algum magnésio. A excelente habilidade dissolvedora do zinco apresenta o problema de encontrar materiais convenientes para os recipientes de tratamento: talvez sirvam o carbureto de silício, a grafita, a alumina, o tungstênio e o tântalo.

O urânio e outros metais actinídicos formam compactos insolúveis, tais como o U_2Zn_{17} e UZn_9 . A solubilidade decresce marcadamente quando se abaixa a temperatura, conforme se vê pela tabela 2.7 (Burris, apud LONG⁴).

A purificação por escorificação usa do fato de alguns produtos de fissão metálicos serem reativos o suficiente para combinarem com o oxigênio das paredes de um recipiente cerâmico, tal como o óxido de zircônio. Os óxidos dos produtos de fissão então formados são insolúveis na fase me

TABELA 2.7

SOLUBILIDADE DO URÂNIO EM ZINCO E EM LIGA DE ZINCO-MAGNÉSIO

Temperatura(°C)	Solubilidade, % peso		
	Zn puro	Zn-3% peso Mg	Zn-46,5% peso Mg
500	0,015	0,019	0,060
550	0,056	0,062	0,077
600	0,180	0,181	0,10
650	0,508	0,48	0,12
700	1,25	0,06	0,15
750	2,90	2,40	0,18
800	6,5	4,8	0,22

tálica e entram na escória, que sobrenada na superfície do metal fundido, ou adere às paredes do recipiente(4). Os recipientes de óxidos de alumínio e de magnésio são indesejáveis, porque estes óxidos reagem com o urânio fundido, formando óxido de urânio e alumínio, ou magnésio metálico.

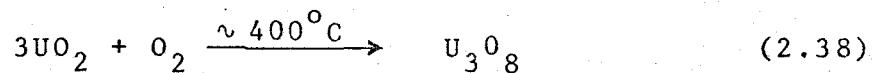
A volatilização dos produtos de fissão dá alguma descontaminação; podendo ser feita simplesmente fundindo o combustível metálico. Berrnett (apud LONG⁴) diz que os gases nobres serão certamente perdidos e a maioria dos metais alcalinos e alcalino-terrosos serão evaporados com algumas terras raras. Metais refratários como o rutênio, zircônio e nióbio, não são removidos por volatilização, quando da fusão simples do combustível.

A migração de alguns elementos através das paredes porosas dos recipientes também contribui para o refinamento num processo. Este mecanismo então auxilia em alguma extensão a descontaminação obtida, mas não é importante para o processo como um todo.

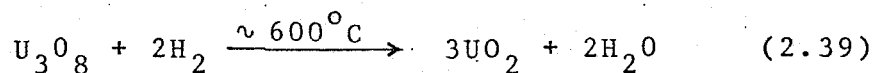
Os processos piroquímicos são métodos químicos a altas temperaturas, que têm sido explorados para reprocessamento de combustíveis na forma de óxidos e de carburetos, incluindo a nitração-carburetação, oxidação-redução e eletrólise em cloretos fundidos, sendo que estes dois últimos processos têm apresentado melhores resultados.

O processo de piro-oxidação-redução, chamado processo Airox, utiliza a oxidação-redução repetitiva, em temperatura elevada, para reenriquecimento e refabricação do combustível por um custo mínimo. A economia de um processo simples, de baixa descontaminação, é obtida com uma taxa de irradiação do combustível levemente mais alta, necessária para acumulação dos produtos de fissão(4).

Somente duas etapas são envolvidas no processo Airox: oxidação



e redução



Durante a oxidação, o volume do óxido aumenta de 3%, pois o material se pulveriza. Esta propriedade é utilizada para separar o combustível da capa: ela é perfurada em intervalos de 3 cm ou menos, ao longo de seu comprimento. Então, quando a barra de combustível é exposta ao oxigênio, em alta temperatura, a capa se parte e o U_3O_8 aparece livre e pulverizado.

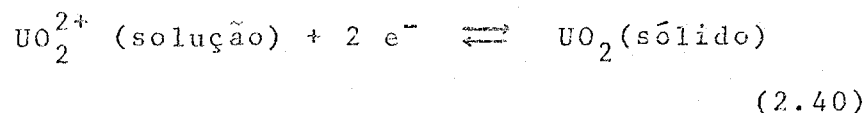
O procedimento de oxidação-redução é repetido duas vezes e obtêm-se boas propriedades de sinterização, para refabricação de pastilhas de combustível. O pó dióxido de urânio então resultante é reenriquecido em U^{235} , granulado, comprimido e sinterizado. As pastilhas obtidas desta maneira têm uma densidade maior do que 95% da densidade teórica.

Apesar de grande descontaminação não ser o objetivo do processo Airox, alguns produtos de fissão são removidos por volatilização, como substancialmente o xenônio, criptônio, césio e iodo, 90% do rutênio, metade do tecnécio, cádmio e índio, traços de molibdênio e nióbio.

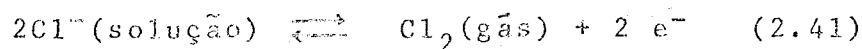
No processo de eletrólise com sal fundido, que está sendo testado em escala industrial, os combustíveis oxi

dos de plutônio, urânio e tório são dissolvidos num cloreto fundido e então reconstituídos eletroliticamente.

Para o dióxido de urânio, a reação catódica é:



e a reação anódica é :



A célula eletrolítica contém uma atmosfera de cloro, que ajuda a manter o material fundido seco. O dióxido de urânio do produto tem uma relação oxigênio para urânio não maior que 2,005 e uma densidade aparente de $10,90\text{g/cm}^3$, ou maior (a densidade teórica é 10,97).

A secagem do material fundido tem mais efeito do que qualquer outra variável na estequiometria do óxido e na forma do cristal. A água, óxidos, ou hidróxidos podem ser removidos do material fundido, com ácido clorídrico ou cloro, ou ambos, antes da eletrólise ser feita. Prefere-se uma mistura equimolecular de cloretos de lítio e potássio a outras misturas salinas testadas, porque ela permite temperaturas de operação mais baixas. Sem urânio, a mistura ferve a 460°C e com 22% em peso de urânio, ela ferve a 330°C . A formação de grandes cristais, sem vazios, requerem concentrações maiores que 10%. Em geral, os resultados melhoram com o aumento da concentração de urânio até 30% em peso, que é o máximo praticável.

O valor do potencial aplicado não é crítico: bons resultados são obtidos com potenciais de 0,4 a 1,1V entre o catodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (1 M) imer

so no material fundido. Os melhores resultados foram obtidos em torno de 0,7V.

De modo geral, o equipamento para processos piroquímicos necessita considerável trabalho de desenvolvimento: um equipamento para ser operado em alta temperatura e de forma remota não é fácil de se projetar e seu teste é oneroso. Entretanto, já existem resultados muito bons, indicando, ultimamente, que as dificuldades são contornáveis e o processamento não aquoso pode tomar um importante papel no futuro.

2.6 - Considerações econômicas sobre uma usina de reprocessamento

Durante muito tempo, o princípio vigente foi projetar o combustível mais estável possível para os reatores em operação e considerar que os químicos e engenheiros químicos seriam capazes de reprocessá-los. Esta consideração era até certo ponto correta, uma vez que todos os combustíveis fabricados foram reprocessados, porém o custo destes tratamentos nem sempre foi pequeno. Na verdade, aproximadamente os custos reais do reprocessamento serão altos e muita pesquisa e desenvolvimento devem ser feitos em reprocessamento químico, de forma que o ciclo do combustível possa-se aproximar mais do limite econômico.

Fez-se um estudo comparando vários tipos de usinas de reprocessamento, conceituados sob três diferentes escalas de operação, com quatro tipos de combustíveis e viu-se que o custo do reprocessamento vai de $0,5 \times 10^{-3}$ a vá

rios US\$/kWh do custo da potência dos reatores, dependendo do reator e do tipo de usina do reprocessamento(25).

Dois grandes tipos de usinas de reprocessamento foram construídos e operados - o tipo de controle remoto e o de manutenção direta, sendo que a primeira só deu experiência substancial na manutenção de esquemas de produção em tempo prolongado.

Os valores de custo para análise econômica destes dois tipos de usinas, conforme relatórios da Du Pont Co. e da Philips Petroleum Co. estão na tabela 2.8(25), sendo os custos totais de operação estimados para vários tipos de usinas de reprocessamento, cujos fluxos totais variam de 0,1 a 10 t/dia (combustíveis de urânio natural, ou levemente enriquecido). Os fluxos totais do processo para uma determinada usina variam grandemente, dependendo dos métodos usados para controlar criticalidade, dissolver e reprocessar os combustíveis.

Como o fluxo total nominal não tem significado, quando aplicado à maioria dos combustíveis de reatores de potência, as usinas foram designadas como: usinas de pequena escala, usinas de escala intermediária com controle direto e com controle remoto e usinas de grande escala com controle remoto, as últimas só tendo sentido daqui a 15 ou 20 anos.

O efeito da criticalidade é um perigo na usina de reprocessamento aquoso, pelas grandes quantidades de material fissionável em batelada, já que os conjuntos de combustíveis estão muito mais reativos durante as operações químicas, pelas presenças da água como moderador e dos refletores, como as paredes dos vasos, suportes e quase todos os ma

T A B E L A 2.8

CUSTOS DE OPERAÇÃO PARA VÁRIOS TIPOS DE USINAS DE REPROCESSAMENTO

Tipo da usina	Investimento em capital (x10 ⁶ US\$)	Cargas fixas (x10 ⁶ US\$) (25% do investimento)	Custos diretos de operação (x10 ⁶ US\$)	Custos anuais (x10 ⁶ US\$) (270 dias/ano)	Custos por dia (x10 ³ US\$)
Pequena escala (0,1 t/dia)	4	1	0,617	1,617	6
Escala intermediária (1 t/dia) (controle direto)	25	6,25	3,7	9,95	37
Escala intermediária (1 t/dia) (controle remoto)	43	10,4	3,7	14,1	49
Grande escala (10 t/dia)	60	15	6,2	21,2	73

teriais estruturais.

Dispõe-se de vários métodos para controlar a criticalidade numa usina. Do ponto de vista administrativo, utiliza-se um procedimento rígido para governar todas as operações, sendo que a mais leve mudança na prática já estabelecida deve ter a aprovação de um supervisor. Do ponto de vista do projeto, a criticalidade pode ser prevenida pelo controle da massa, da geometria, da diluição e do envenenamento. Com o controle de massa, os vasos do processo são fisicamente capazes de conter mais do que a massa crítica, mas o procedimento de segurança permite somente menos do que esta, em cada batelada. Com o controle de geometria, cada vaso do processo é sempre menor do que o mínimo tamanho crítico para uma determinada forma geométrica. O sistema é sempre seguro somente se for projetado para tratar urânio altamente enriquecido (ou Pu^{239} , quando aplicável), mas os vasos podem ser projetados para um determinado grau de enriquecimento da carga principal da usina e um controle administrativo pode ser feito, para que maiores enriquecimentos possam ser tratados. Com o controle da diluição, há de se ter sempre uma grande certeza da estabilidade química do sistema, para que o material fissionável não se precipite no vaso e, como no controle de massa, a capacidade do recipiente seja sempre preenchida para a concentração crítica mínima. O controle do envenenamento é possível de dois modos: um envolve a colocação de paredes, ou partições, nos vasos do processo, que sejam barreiras para os nêutrons térmicos; entretanto, a distância na qual o veneno é efetivo é pequena e a reflexão dos nêutrons epitérmicos poderia tornar o sistema crítico, sendo necessárias então, muito mais informações sobre criticalidade em sistemas finitos. O outro modo, mais efetivo e mais usado, envolve a distribuição homogênea de um veneno de alta seção de choque no moderador, tal que a absorção de nêutrons possa

competir com a fissão. Obviamente, o controle do veneno requer segurança de que uma quantidade apropriada dele permanecerá no moderador, apesar de qualquer mudança do processo.

Quanto ao fluxo total do processo, vê-se que a operação de controle da velocidade na usina de reprocessamento é feita quase só durante a fase de dissolução. Duas características da química de cada combustível são importantes para determinar o tempo de dissolução: os tempos de reação para a capa e para o combustível e a máxima concentração aceitável para ambos, conforme a velocidade da reação antes de chegar ao limite da solubilidade(25).

O tempo de tratamento na usina é a soma dos tempos requeridos para cada operação. Apesar da dissolução parecer a fase que toma o maior tempo, a soma dos tempos das outras operações é maior. Excluindo o tempo de dissolução, o tratamento na usina demoraria ao menos 4 dias.

O tempo de espera da usina é o tempo para limpeza e reinício da operação, para mudar de um combustível para outro. Considerou-se que ele é igual ao tempo de dissolução (a menos que este seja menor que 3 ou maior que 8 dias).

Pode-se notar que o controle da geometria no dissolvedor sempre requer mais ciclos do que o controle de massa, razão pela qual não se considera o primeiro, geralmente, em qualquer análise econômica.

Os custos de separação e reprocessamento total são dados na tabela 2.9(25), sendo que o primeiro é calculado por

$$S = (DT_d + T_h + T_t)C \quad (2.42)$$

TABELA 2.9

COMPARAÇÃO DOS CUSTOS DE REPROCESSAMENTO

Tipo da Usina	Custos de separação da usina por núcleo (10 ⁶ US\$)				Contribuição dos custos da potência do reator (x10 ⁻³ US\$/kWh)				Custos totais do reprocessamento de combustível (x10 ⁻³ US\$/kWh)			
	Enrico Fermi	Consolidated Edison	Yankee	Dresden	Enrico Fermi	Consolidated Edison	Yankee	Dresden	Enrico Fermi	Consolidated Edison	Yankee	Dresden
Usina de referência da AEC	1,20	0,77	0,50	1,34	1,87	0,41	0,47	0,33	3,2	0,7	1,2	1,0
Usina local de pequena escala (controle de massa)	5,46	9,66	2,64	3,95	17,9	4,6	2,4	1,44	19,2	4,9	2,8	1,6
Usina central de tamanho intermediário (manutenção direta, controle de massa)	3,10	18,93	4,49	3,60	5,6	9,3	4,1	0,89	6,9	9,6	4,8	1,6
Usina central de tamanho intermediário (manutenção remota, controle de diluição)	4,24	6,07	1,78	4,78	6,4	2,5	1,6	1,17	7,7	2,8	2,3	1,9
Usina central em grande escala (manutenção remota, controle de diluição)	2,58	3,72	1,57	2,96	3,75	1,6	1,4	0,73	5,0	1,9	2,1	1,5
Usina local de pequena escala (controle por envenenamento)	2,59	3,13	1,36	3,95	2,6	1,7	1,94	1,44	4,0	1,8	2,3	1,6
Usina central de tamanho intermediário (manutenção remota, controle por envenenamento)	3,70	4,47	1,78	4,78	3,55	1,71	1,6	1,17	4,8	2,0	2,3	1,9
Usina central em grande escala (manutenção remota, controle por envenenamento)	2,33	3,32	1,10	2,96	2,4	1,37	1,0	0,73	3,7	1,7	1,7	1,5

onde:

$S = \text{US\$/n\u00facleo}$

$D = \text{n\u00b0 de bateladas do dissolvedor/n\u00facleo do reator}$

$T_d = \text{tempo de dissolu\u00e7\u00e3o(dias/batelada)}$

$T_h = \text{tempo de reten\u00e7\u00e3o, exclusivamente para dissolu\u00e7\u00e3o(dias/batelada)}$

$T_t = \text{tempo de espera (dias/batelada)}$

$C = \text{custo total de opera\u00e7\u00e3o da usina de reprocessamento (US\$/dia)}$

Calculou-se a contribui\u00e7\u00e3o do custo de separa\u00e7\u00e3o para o custo da pot\u00eancia da base de :

$$M = K/(EkBX) \quad (2.43)$$

onde:

$M = \text{custo de separa\u00e7\u00e3o, em US\$/kWh}$

$K = \text{custo do combust\u00edvel espec\u00edfico do reator, processado na usina de separa\u00e7\u00e3o(US\$/kg)}$

$E = 2,2 \times 10^{10} \text{ kWh/kg de \u00e1tomos fissionados do combust\u00edvel}$

$k = 10^{-10}$ (fator para tornar as unidades consistentes)

$X = \text{efici\u00eancia da esta\u00e7\u00e3o(\%)}$

$B = \text{queima (\%)}$

O custo total do reprocessamento foi calculado por MANOVITZ²⁵ com a equa\u00e7\u00e3o (2.43), alterando-se o K,

para incluir custos de blindagens, de conversão a hexafluoreto de urânio, de tratamento de plutônio, etc.

Em conclusão, o controle de criticalidade para baixos enriquecimentos, pode ser feito por vários métodos, mas quando ele sobe a mais de 3%, só o controle por veneno permite o aumento do fluxo total da usina.

Nas usinas de multi-operação, o custo do reprocessamento de combustíveis com enriquecimento relativamente alto torna-se proibitivamente grande. Também os tempos de tratamento e de espera trazem custos muito altos numa usina de multi-propósito, para cargas que tomem poucas semanas de processamento e para combustíveis cuja química seja muito diferente daquela para a qual a usina foi projetada. Quanto à necessidade da redução de custo, o custo de capital e os custos de operação devem ser reduzidos pelo menos de um fator 1,5 para combustíveis levemente enriquecidos e maior para os de enriquecimento mais alto, permitindo um ciclo do combustível econômico(25).

MANOVITZ²⁵ sugere, para reprocessamento de baixo custo, a construção de uma série de pequenas usinas, justificada economicamente quando a carga de um tipo particular de combustível tivesse de ser tratada. Em face a este ponto de vista, poder-se-ia argumentar que o reprocessamento químico aquoso é muito caro e que deveria ser tentado um processo piroquímico, ou baseado em volatilização, como meta para o futuro. Apesar destes métodos poderem ser menos dispendiosos para certos tipos de combustíveis, o reprocessamento aquoso tem a vantagem da tecnologia estabelecida, que reduz as incertezas na estimativa de custos para uma nova usina. Em vista disso, limitaram-se novos desenvolvimentos e criou-se a prática de construção de usinas piloto em grande escala: is

to ocorreu na AEC, na Eurochemic e aparentemente em todos os grupos industriais dos Estados Unidos. A tese atuante é a construção de usinas de média escala, com funcionamento de grande flexibilidade.

Nos estudos em vigor, os custos de separação são de aproximadamente 25% para edificação, 33% para equipamento do processo, 25% para auxiliares (incluindo ventilação, controle analítico, provisão de calor e estocagem do resíduo) e 17% para o projeto de engenharia, construção e ocorrências não esperadas (25).

Uma forma de reduzir os custos da usina é usar novos conceitos para o seu projeto: mais do que estabelecer uma usina de controle remoto, ou uma de manutenção direta, utilizar um conceito que combinasse as melhores características de cada uma delas, com o menor custo. Uma mudança significativa seria manter pequeno o volume da usina e aumentar o fluxo total do processo.

Para reduzir o efeito da criticalidade nos custos da usina, necessita-se de controle por veneno, podendo-se trabalhar com ele em meio heterogêneo, ou em solução.

O fator que mais reduzirá as taxas auxiliares é a restrição do elemento combustível que a usina poderá manusear: isto simplificaria o controle analítico e a estocagem do resíduo. Uma análise rápida da AEC reduziu de um fator 1,5 o custo de uma usina de multi para simples operação.

Sob o ponto de vista de custos e tamanho de usinas de reprocessamento, formam-se grupos com idéias opostas. A seguinte é opinião de pesquisadores de ORNL.

Especificar a parte do preço de venda da potência nos Estados Unidos, que seria reservada para o processamento químico, é muito difícil. Considerar-se-á por algum tempo (junto com a maioria do pessoal que trabalha em reprocessamento, na análise dos custos do reator) que os custos de separação radioquímica não devem exceder 1×10^{-3} US\$/kWh de eletricidade, incluindo lucro, segurança e tributos (7).

Ullmann (apud WEST⁷) tentou definir quanto do preço de venda da eletricidade sobra, depois que os custos do reator e do combustível forem deduzidos. Para propósito de guia geral, pode-se observar que os custos do reprocessamento radioquímico, que são somente uma parte do custo da reciclagem, muito seguramente não podem exceder a aproximadamente 1/8 do preço de venda da eletricidade.

Conclui-se que o custo da usina de reprocessamento pode ser particularmente insensível ao tipo de processo químico e que as variáveis importantes no custo unitário podem ser capacidade da usina química e queima do combustível.

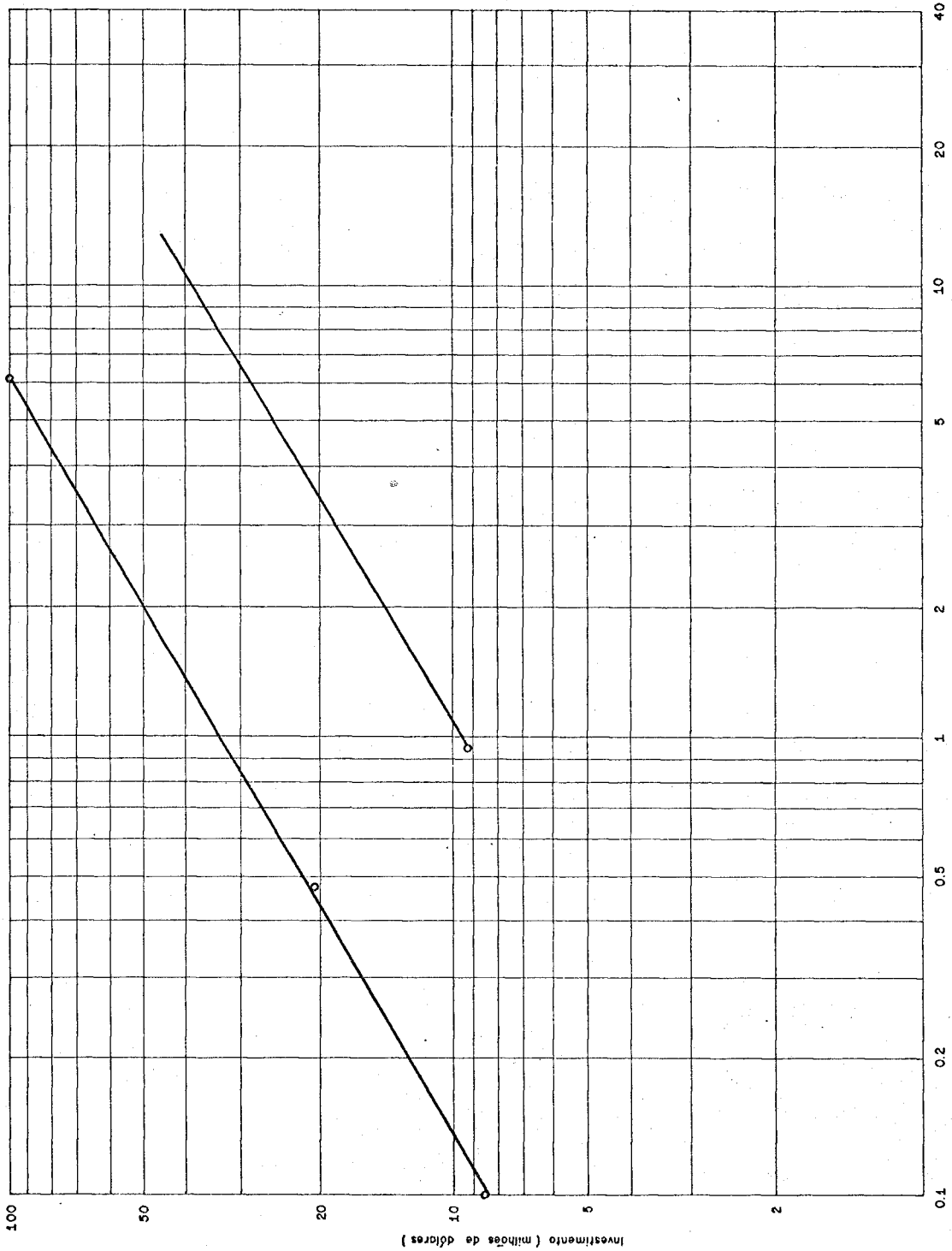
Tenta-se, para entendimento geral da economia do processo, estimar o custo provável do reprocessamento químico, como função da queima do combustível e do tamanho da usina química. Por causa da dificuldade em analisar os requerimentos do processo para cada tipo de combustível de reator de potência individualmente, como função do tamanho da usina química e por causa de uma falha provável na consideração de que haverá somente um ou dois tipos de combustível para reator na economia futura da potência nos Estados Unidos, generalizam-se as bases de estudo nos seguintes pontos: todas as usinas químicas têm sua capacidade sensível à quantidade total de metal introduzido como alimentação e não da quantida-

de de material físsil; a maioria dos reatores propostos é de duas regiões (núcleo enriquecido, com cobertura empobrecida, ou natural), ou de uma região com enriquecimento parcial. Usa-se a tonelada métrica de urânio natural como unidade de capacidade nominal e MWd/tonelada de urânio natural, como designação de queima.

Ullmann (apud WEST⁷), fez um estudo de custo com economia nuclear e/ou tamanho da usina radioquímica. Três figuras mostram estes resultados: a figura 2.9(7) define aproximadamente a variação do investimento de capital em função da capacidade da usina; a figura 2.10(7) mostra a variação os custos de reprocessamento com a economia de potência nuclear (considerando-se uma usina de reprocessamento), para vários níveis de irradiação do combustível; a figura 2.11(7) dá uma estimativa da variação dos parâmetros de custo com o tamanho da usina.

Destas, tiram-se as seguintes conclusões:

- Para que os custos do reprocessamento químico (produtos como solução nitrato) sejam menores que 1/16 do preço de venda da eletricidade, a usina química deve necessariamente ter para processar o combustível de 6 000 a 10 000 MW de capacidade de geração elétrica de reatores instalados, ou tanto quanto 40 000 MW de calor com 25% de eficiência térmica. A 4 000 MWd/t, a usina química poderia então ter para processar o equivalente a 10t de urânio natural/dia. Considerando-se as variações em eficiência térmica e as limitações óbvias da profundidade do estudo, conclui-se que uma usina química de menos de 5 t/dia de capacidade e uma queima média de 4 000 MWd/t, não produziria custos de processamento na base estabelecida. Para se ter idéia, uma usina radioquímica de 6 a 10 t/dia poderia reprocessar o combustível de saída de um reator de capacidade de geração de calor



Capacidade (t/dia)

Figura 2.9

Investimento de capital em função da capacidade da usina

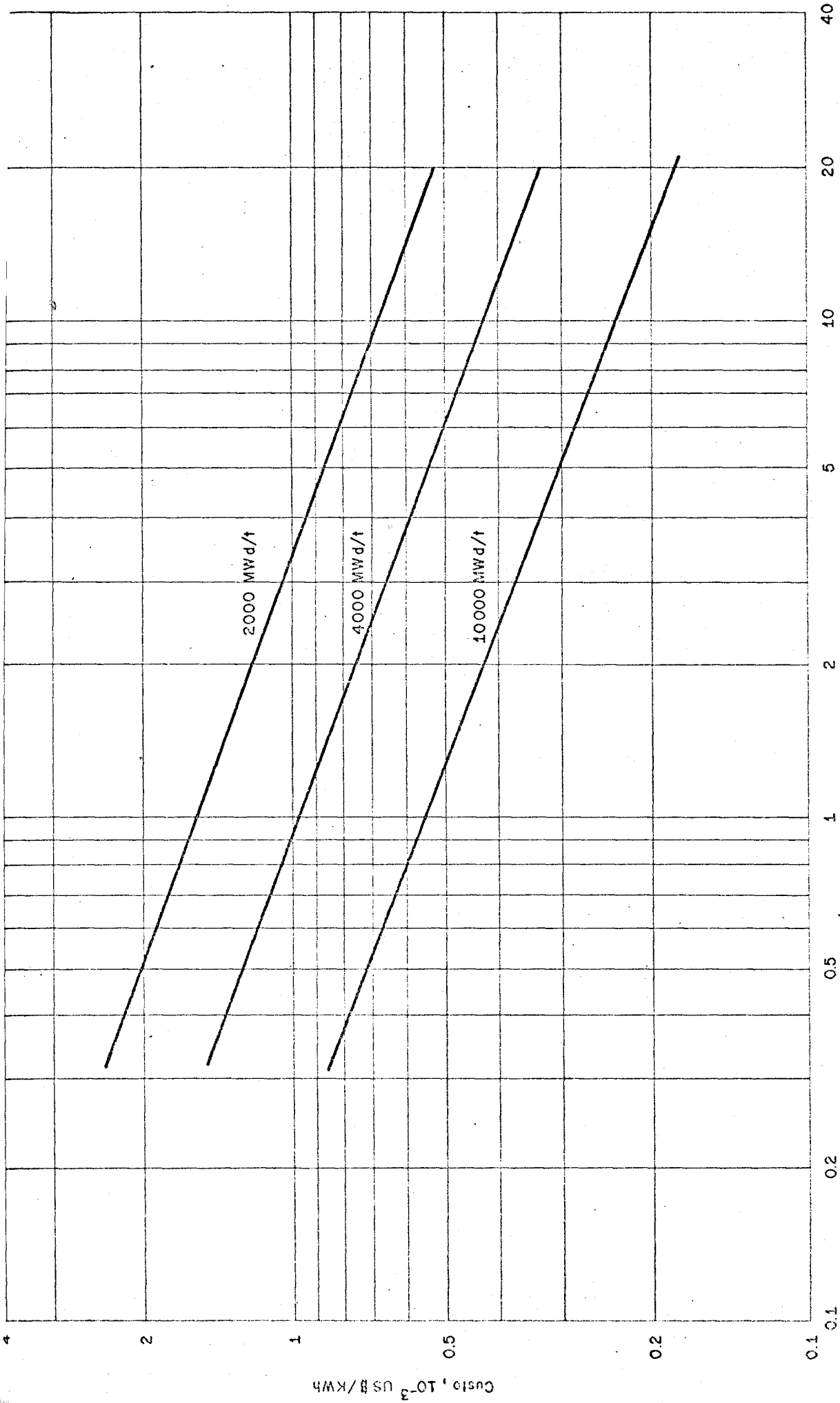


Figura 2.10

Custos de recuperação em função do nível de irradiação e economia da potência nuclear

Base: $6\frac{2}{3}\%$ de amortização por ano, 2000 MWd/t

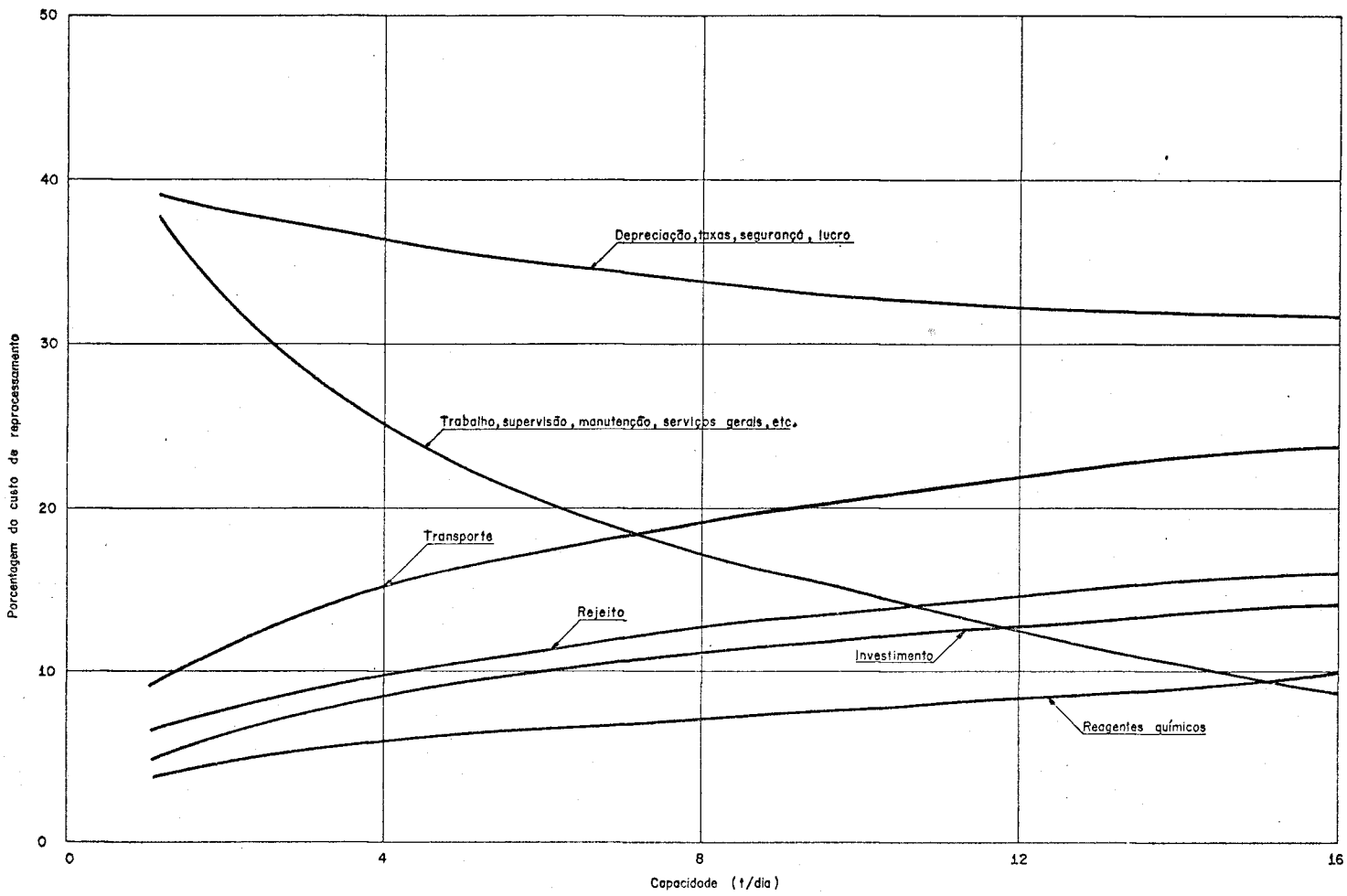


Figura 2.11

Composição percentual do custo de reprocessamento em função do tamanho da usina

e 24 000 a 40 000 MW (6 000 a 10 000 MW de eletricidade).

- A amortização do capital e outras cargas fixas perfazem a maioria do custo de operação. Desta forma, uma usina radioquímica deveria operar com um grande fator de utilização.

- Por causa da diversidade dos tipos de combustível sendo desenvolvidos nos Estados Unidos, para reatores de potência móveis e estacionários, conclui-se que uma grande usina radioquímica deveria ser de aspecto múltiplo, na qual seria possível reprocessar combustível de vários tipos de reatores, dentro de um raio de transporte econômico para a usina química.

Resume-se, a seguir, uma discussão da FORA COM(26) sobre o reprocessamento na Europa.

Na Europa Ocidental, para os combustíveis MGR (Magnox), cujo tratamento tem lugar em usinas já existentes, a demanda total de reprocessamento de combustíveis foi estimada em 100t, em 1970, passando para ~4 000 t em 1985.

Se a expansão desta indústria puder ser convenientemente planejada, estas toneladas constituiriam a base de uma indústria rentável, com um volume anual de negócios da ordem de US\$100 milhões em 1985. Se tal planificação não existir, os gastos no reprocessamento de combustível poderiam alcançar duas ou três vezes esta cifra.

Considerando a capacidade das usinas existentes, das instalações em escala piloto e as capacidades suplementares já anunciadas, não lhes parece que seja necessária nenhuma outra usina antes de 1980. A partir desta data, será

necessário instalar uma usina de grande capacidade cada 3 anos.

A influência do custo do reprocessamento dos combustíveis sobre o preço do kWh depende da taxa de irradiação do combustível, ou seja, da energia produzida/kg urânio. Supondo que em um reator de água leve (LWR), cada kg de urânio produza 2 015 kWh, haveria de se tratar 25 t/ano de combustível para cada 1 000 MWe instalados.

Aditem o custo total da eletricidade de $4,5 \times 10^{-3}$ US\$/kWh e um custo total do combustível igual à terça parte deste valor, concluindo que o preço do reprocessamento (5 a 10% do custo do ciclo) estará entre 0,07 e $0,15 \times 10^{-3}$ US\$/kWh(26).

Quanto aos custos de inversão, relembrem que as usinas de reprocessamento têm custos de instalação elevados, já que se trata de material cuja radioatividade alcança milhões de Ci. Por exemplo, os custos de inversão totais, em US\$ 1969, foram estimados em 40 milhões, para uma usina 1 t/dia e 75 milhões para uma de 5 t/dia. Para cálculos econômicos, dizem, supõe-se em geral, que a usina tenha vida de 15 anos; de fato, no aspecto técnico, a vida útil pode ser maior.

Os custos de instalação dependem da capacidade da fábrica, de sua utilização e, em menor grau, do equipamento de instalação e do nível de automatização.

Pelo menos 60% dos gastos fixos correspondem ao pessoal, já que 250 a 300 pessoas são necessárias à operação da usina, dizem.

Os gastos proporcionais, função da tonelagem

tratada, em 80% corresponderiam ao tratamento de resíduos e representariam 10 a 20% dos gastos do reprocessamento.

As usinas deveriam ter altas utilizações, para efeito dos custos totais de reprocessamento, em razão da importância dos custos de inversão e dos gastos fixos de instalação. A tabela 2.10(26) indica os custos calculados para reprocessamento de combustíveis LWR, em usinas de capacidade e utilização diferentes.

À parte o reprocessamento propriamente dito, dever-se-iam ter em conta outros fatores, chamados auxiliares, se se desejasse apresentar uma visão completa da indústria, de sua economia e do seu potencial futuro. Tais fatores compreenderiam: transporte de combustíveis irradiados, tratamento dos efluentes e armazenamento a longo prazo (ou definitivo), controle do material fissionável e segurança da instalação da usina. Os dois primeiros poderiam aumentar de 10 a 20% o custo do reprocessamento, sendo que o custo do transporte não seria particularmente sensível à distância percorrida: na Europa, ele tem sido considerado como 5,9 US\$/kg de urânio.

A capacidade de reprocessamento deveria ser adaptada à demanda, com o seguinte objetivo: constituição de uma indústria européia de reprocessamento, que seja viável, sem necessidade de subvenção, em um sistema competitivo, mas com um certo grau de coordenação. Através de acordos comerciais entre todas as partes interessadas, haveria de se fazer uma utilização ótima, sem discriminação, das capacidades de reprocessamento existentes na Europa. Os objetos dos acordos seriam evitar perdas econômicas inúteis e chegar-se a um bom nível de preços de reprocessamento(26).

É importante que se faça, por fim, uma ava-

T A B E L A 2.10

CUSTOS CALCULADOS PARA REPROCESSAMENTO DE COMBUSTÍVEIS LWR

Capacidade da usina	5 t/dia (1 500 t/ano)				
	1 t/dia (300 t/ano)	20% (300 t/ano)	50% (750 t/ano)	80% (1 200 t/ano)	100% (1 500 t/ano)
Utilização	100%				
Amortização e custo do capital 3%	US\$/kgU 40	US\$/kgU 75	US\$/kgU 30	US\$/kgU 19	US\$/kgU 15
Custos fixos de ex- ploração	10	14	6	3	3
Custos proporcionais de exploração	5	4	4	4	4
Custo total	55	93	40	26	22

liação técnica e principalmente econômica entre o reprocessamento aquoso e não aquoso. ROBERTS²⁷ diz que não se trata de decidir qual é o mais vantajoso, pois havendo vários processos aquosos, vários não aquosos e diversos tipos de combustíveis nos reatores de potência, um processo pode ser o melhor para um dado tipo de combustível e outro processo pode atender melhor a uma usina que deva tratar vários tipos de combustível. Também a decisão pode depender do tempo e lugar, pois pesquisando quando, onde, quais tipos e tamanhos de usina de reprocessamento a construir, consideram-se as amostras futuras, tipos e localização dos reatores de potência cujo combustível vai ser tratado e ainda o "status" técnico e econômico dos métodos de processamento competitivos ao tempo em que a decisão deva ser tomada. Como todas as variáveis a serem considerados mudam com o tempo, a decisão certamente pode também mudar com o tempo.

Como exemplo, ROBERTS²⁷ considerou a situação corrente nos Estados Unidos. Apesar da USAEC completar em 1970 todo o desenvolvimento necessário para projetar uma usina de reprocessamento comercial baseada no princípio de volatilidade total, é quase certo que nenhuma das duas próximas usinas usem deste processo. Um estudo do ANL sobre reprocessamento de combustíveis FBR óxido, carbureto e metálico, por método aquoso, de volatilização e piroquímico, indicou que o método de volatilização seria mais barato para combustível cerâmico e que o método piroquímico seria mais barato para combustível metálico.

ROBERTS²⁷ considera também métodos de avaliação econômica dos custos de reprocessamento do combustível queimado, no contexto geral de avaliação do custo da energia de origem nuclear. Primeiramente, deve-se lembrar que o que é usualmente desejado para minimizar o custo da potência, não

é necessariamente o mesmo que para diminuir o custo do reprocessamento. Em segundo lugar, o problema ao qual estamos face a face, é a avaliação de estratégias alternativas, cada uma das quais é representada por uma série de gastos (uns chamados "capital", outros chamados "de operação") e renda.

Em geral, há uma variedade de estratégias possíveis, que satisfarão a um dado requerimento, que pode ser, por exemplo, suprir uma quantidade específica de potência elétrica cada ano (presumivelmente, aumentando de ano para ano), para um número de anos do futuro, sendo desejada uma estratégia ótima, usualmente a de custo mais baixo.

Como definir o mais baixo custo, quando se considera uma série de variáveis de tempo, gastos e rendas? Usualmente, envolve-se o conceito de "valor temporal do dinheiro", com um gasto ou renda futura sendo reduzida ao seu valor presente, multiplicado pelo fator $(1 + i)^{-n}$, onde n é o número de anos no futuro nos quais o dinheiro é pago ou recebido e i é uma taxa de juros adequada para os propósitos atuais(27).

No presente caso, "ótimo" para a estratégia significa que esta possui o valor presente total dos gastos mínimo para as finalidades desejadas (suprimento de potência, reprocessamento do combustível) ou o valor presente total das rendas sobre os gastos é o máximo (quando o preço da potência, ou o valor do combustível recuperado é especificado anteriormente).

O valor presente total dos gastos em função do tempo pode ser tomado como "custo capitalizado" do programa, que é tratado como se fosse "gasto a partir do tempo zero". Há algumas objeções ao conceito de "valor presente", in

cluindo problemas de decidir qual taxa de juros a usar e qual o tempo futuro a considerar, incluindo a definição de "ótimo".

O sistema de análise, que envolve otimização no programa de potência nuclear, tem detalhes de técnica muitas vezes de difícil solução, mas pode-se geralmente construir modelos matemáticos mais simples, para avaliação dos custos de reprocessamento, que podem ser usados como guia de um pensamento inicial sobre o problema.

A aproximação mais fundamental para cálculo do custo de reprocessamento é chamada "payout" ou taxa de juros do retorno, baseada em que as rendas recebidas devem servir para a recuperação do investimento, modificações nele e todos os gastos do projeto. A validade do método de "valor presente" reside no fato de que o cálculo pode ser feito mostrando recuperação gradual, ou "payout" do investimento, sobre a vida do projeto. O capital de giro no final de um período determinado (o início do período subsequente) é igual ao capital de giro no início do período, mais o rendimento do capital durante o período, mais todo o chamado "cash outflow" (gastos de capital, despesas de operação e taxas) durante o período, menos todo o "cash inflow" (lucros, ou qualquer rendimento) durante o período.

Como resultado do estudo de otimização mencionado antes, usando uma taxa de juros de 7% e uma vida para a usina de 15 anos, tem-se as seguintes leis de escalonamento de custo (exemplo da França):

- Investimento de capital $\approx (\text{US\$ } 29 \times 10^6)$ (capacidade da usina MT/dia)^{0,4}

(2.44)

- Custos anuais proporcionais ao investimento \approx (US\$0,36 x 10⁶)
(MT/dia)^{0,4} (2.45)
- Custos anuais proporcionais à razão do fluxo total do processo \approx (US\$0,38 x 10⁶) (MT/dia) (2.46)
- Outros custos anuais, trabalho primário \approx (US\$1,45 x 10⁶)
(MT/dia)^{0,3} (27) (2.47)

2.7 - Escolha do local da usina de reprocessamento

Uma usina de reprocessamento é construída perto da fonte de material básico (no caso, reator ou reatores, cuja carga será tratada), para minimizar o custo do transporte do combustível gasto e com uma certa relação entre os centros populacionais ou de agricultura, já prevendo um escape acidental de radioatividade contaminante. Christl (apud LONG⁴) diz que dentro de uma dada região geográfica, a localização exata da usina é determinada pela disponibilidade de um local adequado, onde se tenha mão de obra a pequena distância e conveniência quanto à climatologia, geologia e hidrologia por longo tempo, para operação segura e disposição do resíduo.

Para a situação da usina, os locais possíveis são primeiramente estabelecidos dentro de uma região de interesse, com base na disponibilidade de suprimento de água, proximidade de transporte por linha férrea e facilidade de mão de obra. Em seguida, considera-se a topografia dos locais em

escolha: áreas acima de um nível máximo sobre qualquer corrente de água são eliminadas, assim como aquelas com declividade excedente de 5%, que tornam a construção e operação pouco econômicas(4).

Depois de amostragem preliminar da região de interesse, que é mais um estudo administrativo, os locais potencialmente disponíveis ficam sujeitos a uma inspeção de campo, para testar fatores não demonstrados nos últimos mapeamentos, ou compilações estatísticas. Entre estes fatores estão o desenvolvimento de novos centros populacionais, empresas, tubulações, aeroportos e cemitérios. As formações geológicas são avaliadas para detetar a possibilidade de descampamentos, ou áreas de solo de pequena densidade. Dá-se atenção especial às fábricas situadas a montante, que descarregam efluentes químicos, requerendo tratamento especial da água, ou correntes descendentes de água utilizável, como para suprimento de cidades, tubulações para fábricas de conservas alimentícias, ou usinas de filmes fotográficos, que podem ser afetados por uma perda accidental de líquido radioativo. Nota-se ainda a disponibilidade de energia elétrica e a possibilidade de localização adjacente de empresas ou fábricas manufatureiras, para uma fonte de vapor(4). Dedicase especial atenção ao caráter de drenagem da superfície do solo e à quantidade de terra dedicada à produção de alimentos, ou animais.

Quanto à localização da usina de reprocessamento com respeito aos reatores, ela pode ser projetada para tratar combustível de um reator, ou de vários, isto dependendo da natureza deles, do custo do transporte do material altamente irradiado do reator para a usina, da redução do custo unitário por aumento de escala e do custo do investimento de material fissionável.

Se a usina de reprocessamento servir a um só

reator, preferivelmente ela deverá ser locada próxima dele. Para uma usina que reprocessasse combustível irradiado de mais de um reator, sua localização será determinada pelo mínimo custo total de transporte do material básico dos reatores para a usina e sua situação exata, como já foi citado, pela relação entre os centros populacionais, áreas de agricultura e como função da climatologia, geologia e hidrologia(4). O custo do transporte do combustível consiste no custo do frete do veículo em ambas as direções, qual tonelagem contida de blindagem, no custo do capital para transporte, nos custos de manuseio e no custo dos perigos envolvidos (na forma de seguros, mensageiros, rotas especiais, etc.). O transporte pode ser caminhão, trem, ou barco. O caminhão é usualmente mais rápido que o trem, ou que o barco, mas o limite de carga é menor, o risco para o público é talvez maior, pela maior densidade de população ao longo das auto-estradas, não sendo a velocidade usualmente uma consideração importante. O barco representa o menor perigo de colisão. As rotas de transporte evitam as grandes cidades, tanto quanto possível(4).

Uma consideração importante é o custo do transporte dos rejeitos do processo para um último local de disposição, que é geralmente concebido como um local remoto. Locando-se uma usina de reprocessamento de multi-propósito no local último de estocagem do rejeito, tem-se uma ou mais das seguintes vantagens: menor custo de aquisição do terreno, reduzida probabilidade de efeitos dos desastres na usina, custos reduzidos para a montagem da usina e para manuseio do resíduo. Por outro lado, o custo do transporte do combustível queimado é em geral consideravelmente maior do que os custos de transporte para resíduo solidificados (fase intermediária), depois de um decaimento apropriado, antes da solidificação final(4).

Quando a usina de reprocessamento recupera o combustível de mais de um reator, a capacidade ótima é determinada por um balanço econômico entre o investimento na usina, os custos de operação e o custo do transporte do combustível irradiado e/ou dos resíduos solidificados. Como resultado de um importante estudo da Du Pont, a figura 2.12 (Farrow, apud LONG⁴) mostra que o custo de investimento da usina de reprocessamento acresce de 0,14 a potência com a capacidade, enquanto o custo do investimento em usinas químicas usualmente varia com a capacidade de um expoente 0,6.

Na escolha do local da usina em relação aos centros populacionais e áreas agrícolas, um dos mais importantes fatores no projeto é a segurança contra uma exposição accidental do público em geral à contaminação. Este perigo é evitado pela previsão de uma área exclusiva em torno do local da usina e pelo confinamento ou contenção dos processos que apresentam perigo.

O confinamento é a prática de se providenciar sucessivas barreiras em torno da fonte de contaminação radioativa, cada zona de confinamento numa pressão menor do que a que lhe é vizinha. A contenção é o envolvimento da usina de reprocessamento inteira dentro de uma célula toda soldada e metálica: esta proteção é frequentemente adotada em reatores nucleares e poderia indubitavelmente ser requerida em usinas radioquímicas, se elas estiverem localizadas próximas a centros populacionais de grande densidade e/ou não pudesse economicamente justificar uma grande área de exclusão.

A menos que o equipamento contaminado seja disposto por embarque em navio para uma firma comercial de enterramento de resíduo sólido, a quantidade de terra necessária para uma usina de reprocessamento deve ser suficiente

Custo de capital
(dezenas de milhões de dólares)

Custo de operação
(milhões de dólares /ano)

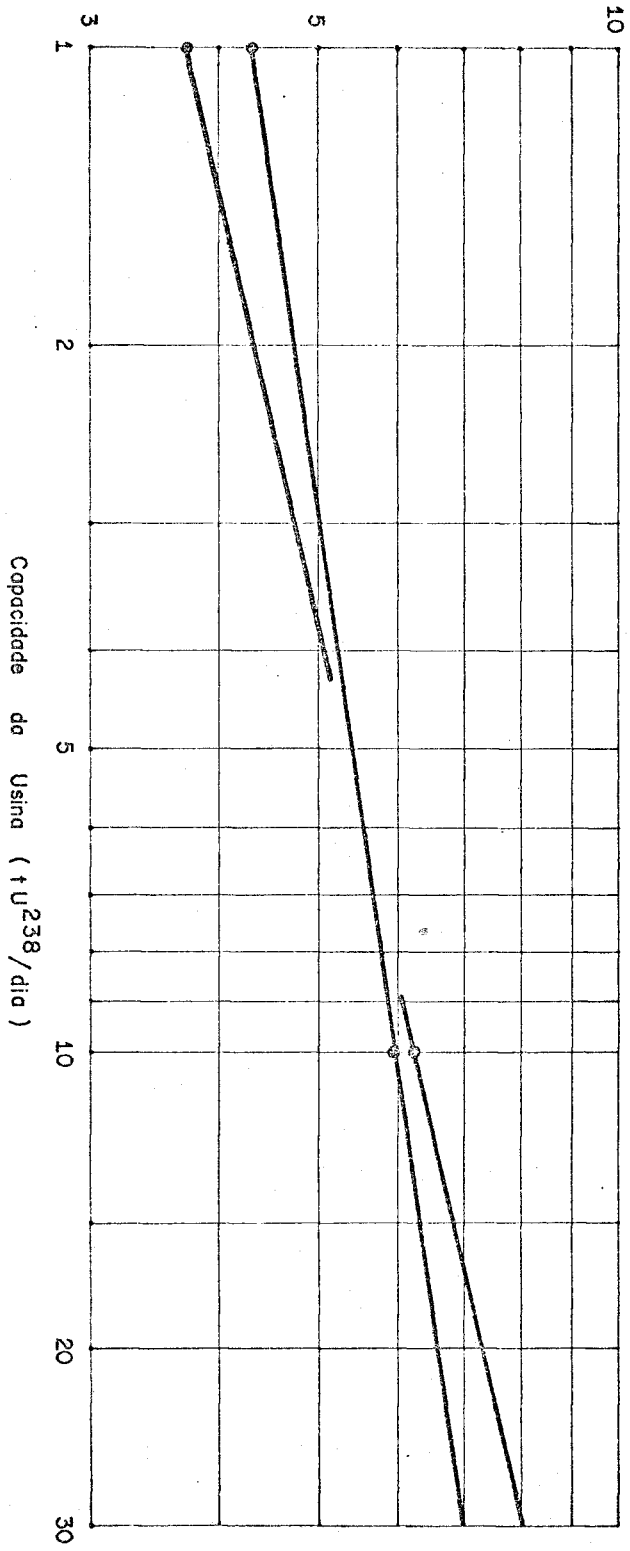


Figura 2.12

Capital estimado e custos anuais de operação em usinas de reprocessamento de combustível, em função da capacidade.

para garantir uma disposição própria numa área de enterramento de todo o equipamento contaminado pela vida inteira da usina. Christl (apud LONG⁴) diz que se os resíduos radioativos tiverem que ser estocados na área da indústria, requer-se-á uma área adicional de ao menos 1 km, ou preferencialmente 3 km, em todas as direções da usina, para este propósito, recomendando-se a localização em ao menos 25 km de cidades e 10 km de outras comunidades.

Finalmente, na locação da usina, considera-se a climatologia, a geologia e a hidrologia. A climatologia é importante, pela necessidade de minimizar a exposição de efluentes produzidos e reduzir a probabilidade de contaminação dos arredores em caso de acidente. A climatologia de um local específico deve ser estudada pelo menos um ano antes que o lugar seja finalmente escolhido, pois o efeito de alguns fatores não podem ser inteiramente extrapolados de valores tomados de estações próximas. Os fatores de climatologia de maior importância na seleção de um local são: a direção e a velocidade prevalecente do vento, a estabilidade atmosférica como medida pela distribuição vertical de temperatura e a precipitação. Estes dados são necessários não somente em base de médias anuais, mas as variações em estação e diurnas. Uma distribuição de temperatura vertical, na qual a temperatura decresça com a altitude mais rapidamente do que seria para uma ascensão adiabática de ar seco, é indicativa de massa de ar instável, isto é, pode-se esperar um transporte convectivo, levando à rápida dispersão dos efluentes gasosos. Entretanto, numa camada de ar na qual a temperatura, ou permanece constante, ou aumenta com a altitude, considera-se que há uma inversão de temperatura: esta camada de ar é caracterizada como estável, posto que tem pouca habilidade para dispersar efluentes gasosos de maneira turbulenta.

Gorman (apud LONG⁴) diz que a micrometeorologia é importante na localização das edificações maiores, uma em relação à outra, planejando uma expansão futura e na de marcação para coletores de ar em possíveis pontos de perda radioativa (chaminé, gás residual, terreno de enterramento, base de retenção); ela pode ser útil também na determinação da altura, forma e superfícies de contorno de prédios e estruturas.

A geologia do local de uma usina é importante, do ponto de vista de suportar as cargas pesadas, resultantes da blindagem e também do confinamento ou dispersão dos efluentes radioativos líquidos. A capacidade mínima de pressão do solo deve ser em torno de 2 kg/cm^2 , para evitar esta queamento excessivo, ou sapatas nas fundações(4). A sub-estrutura deve ser estável e a área não deve ter uma grande incidência de terremotos. As maiores formações rochosas devem, desejavelmente, estar a mais de 1,5m abaixo do nível do solo, para permitirem escavação econômica. Entretanto, um duro extrato rochoso impermeável pode ser útil para prevenir infiltração de líquidos radioativos num lençol d'água de baixo nível. Locais com depósitos de radioatividade natural são indesejáveis, por causa da dificuldade de monitoração ambiental e pela mesma razão, é desejável usar agregados de concreto que tenham uma grande quantidade de substâncias emissoras de radiação. Para disposição de rotina de resíduos de baixo nível, o solo teria de ser, ou praticamente impermeável, ou moderadamente permeável com propriedades trocadores de íons. A direção e a taxa do fluxo de água do terreno deve ser também bem conhecido(4).

Um conhecimento da hidrologia do local é importante, para assegurar um constante suprimento de água pura e evitar contaminação das fontes de água potável. A impor

tância da conveniência do suprimento de água é desnecessário enfatizar: avaliando-se as reservas, podem-se fazer projetos para uma futura expansão, se possível. Durante a investigação hidrológica, todas as restrições ao uso da água de todas as fontes possíveis devem ser consideradas: os usuários da corrente superior, que podem contribuir com resíduos para a corrente em consideração e os usuários da corrente inferior, que podem ser afetados pela radioatividade no efluente. As características biológicas das correntes devem ser consideradas, para se assegurar se existe qualquer possibilidade para concentração biológica de radioisótopos individuais. Deve-se também atentar para impedimentos nos quais o sedimento radioativo poder-se-ia instalar e depois ser agitado por um agudo aumento do escapamento, causado por enchentes(4).

C A P Í T U L O I I I

O P R O C E S S O P U R E X

O processo Purex para a separação do plutônio, urânio e produtos de fissão usa o fosfato de tributílica (FTB) como solvente. O FTB é estável em contacto com altas concentrações de ácido nítrico, tanto que este pode ser usado como agente salino(8).

Um esquema do processo é mostrado na figura 3.1(8). O plutônio tetravalente é a forma mais facilmente extraível pelo FTB e este estado de oxidação é obtido tratando a solução ácida do dissolvedor com íon nitrito.

O urânio e o plutônio são preferencialmente extraídos dos produtos de fissão na coluna I, pelo contacto da alimentação aquosa com o FTB dissolvido num solvente inerte, como o querosene. Os produtos de fissão são lavados do extrato com uma solução de lavagem de ácido nítrico e praticamente todos aqueles presentes na alimentação, deixam-na no refinado aquoso da coluna I. Este refinado é evaporado para recuperação do ácido nítrico e redução de volume dos resí-

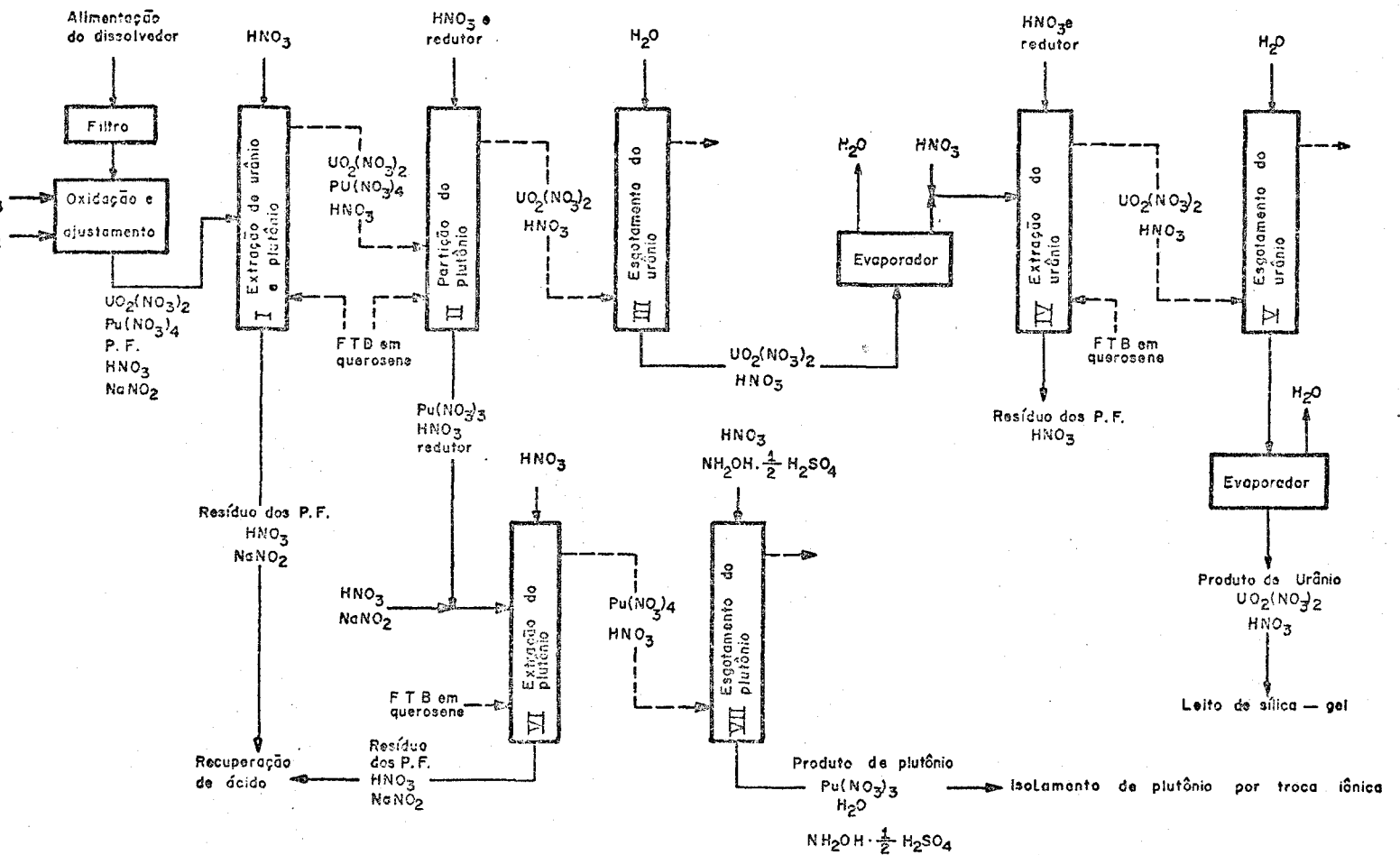


Figura 3.1

Esquema do processo Purex, para extração de urânio, plutônio e produtos de fissão, por extração por solvente com fosfato de tributila.

--- Corrente orgânica
 — Corrente aquosa

duos radioativos a serem dispostos. O produto orgânico da coluna I é contactado na coluna II com uma solução de ácido nítrico contendo um agente redutor, tal como o íon ferroso, ou hidroxilamina. O plutônio é levado no estado trivalente, relativamente não extraível, e é esgotado da fase orgânica. O ácido nítrico, agente salino na solução aquosa de esgotamento e lavagem orgânica, mantém o urânio na fase orgânica. O produto orgânico da coluna II é lavado com água na coluna III para se recuperar o urânio.

Para descontaminação posterior, o urânio-produto da coluna III é concentrado por evaporação, tornado ácido com ácido nítrico e então extraído dos produtos de fissão residuais com FTB na coluna IV. O urânio é esgotado do fluxo orgânico na coluna V e o produto aquoso é concentrado por evaporação. A descontaminação final é obtida passando-se a solução de urânio por sílica-gel, que adsorve preferencialmente os traços dos produtos de fissão emissores gama. O leito é regenerado periodicamente, por eluição com ácido oxálico diluído. Culler (apud BENEDICT⁸) diz que o produto-óxido de urânio pode ser obtido por adição de ácido oxálico à solução de urânio descontaminado, para precipitação do oxalato de urânio seguida de calcinação do oxalato filtrado, para óxido.

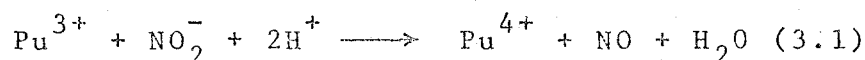
O produto-plutônio aquoso da coluna II é depois descontaminado nas colunas VI e VII. O plutônio é primeiramente oxidado para a forma mais extraível plutônio IV, adicionando-se íon nitrato, e preferivelmente extraído dos produtos de fissão residuais na coluna VI. Na coluna VII, o fluxo de plutônio em solvente orgânico da coluna precedente é tratado com a solução de sulfato de hidroxilamina que reduz o plutônio ao estado III, tal que ele se torne mais facilmente esgotado para a fase aquosa. O plutônio no produto aquoso é concentrado por adsorção e eluição numa resina de

troca catiônica. A concentração dos materiais fissionáveis puros por troca iônica é considerado seguro e de controle mais fácil do que a concentração por evaporação, e a troca iônica ainda proporciona alguma descontaminação adicional. Um produto óxido de plutônio pode ser obtido por precipitação com oxalato e calcinação.

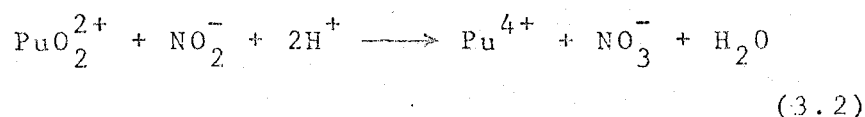
Fatores de descontaminação típicos para o processo Purex são tabelados em 3.1 (Culler, apud BENEDICT⁸).

As principais vantagens do processo Purex sobre o Redox (extração com hexona) são: o solvente FTB é menos tóxico, menos inflamável e mais facilmente manuseável que a hexona e a eliminação do nitrato de alumínio usado como agente salino no processo Redox reduz o volume dos sólidos radioativos considerados para disposição no resíduo. Outras vantagens do processo Purex são: há menos solubilidade mútua entre o solvente e a água, obtém-se descontaminação adequada com menor número de contactores líquido-líquido e a maioria do ácido nítrico do processo é recuperado, quando os resíduos aquosos são concentrados por evaporação.

Quanto à extratibilidade do plutônio, a adição do íon nitrito na solução de alimentação vinda do dissolvidor, traz todo ele para o estado tetravalente, de acordo com as equações:



com uma constante de equilíbrio (HNO_3 1 M) de 22,4 e



com uma constante de equilíbrio (HNO_3 1 M) de 3 000.

T A B E L A 3.1

FATORES DE DESCONTAMINAÇÃO PUREX

Constituintes	Fator de descontaminação (razão da atividade na alimentação para a atividade no produto)			
	U da coluna V	U da adsorção em sílica-gel	Pu da coluna VIII	Pu após troca catiônica
γ bruto	$2,7 \times 10^6$	$6,5 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$1,6 \times 10^7$
β bruto	$6,6 \times 10^6$	$9,8 \times 10^6$	$7,8 \times 10^6$	$3,2 \times 10^7$

A reação (3.1) caminha para a complementação, por causa da evolução do óxido nítrico gasoso insolúvel, enquanto a reação (3.2) é suficientemente quantitativa.

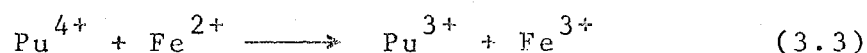
No reprocessamento de combustíveis altamente irradiados, tais como os resultantes de longa irradiação ou de curto período de decaimento, pode-se fazer uma descontaminação preliminar, antes da extração por solvente. Culler (apud BENEDICT⁸) descreve um pré-tratamento envolvendo coprecipitação dos produtos de fissão com dióxido de manganês. Neste processo, adiciona-se permanganato de potássio à solução de alimentação do dissolvedor, sendo esta aquecida e o permanganato reduzido a precipitado de dióxido de manganês, sob os efeitos combinados do calor e da radiação. O permanganato e o dióxido de manganês, ambos oxidam o plutônio a PuO_2^{2+} , que não é adsorvido no precipitado. Este é separado por uma centrífuga e o urânio e plutônio ocluídos são retirados da lama com ácido nítrico diluído e reciclados para a solução. A intensa radiação resultante dos produtos de fissão coprecipitados reduzem a lama de dióxido de manganês a íon manganoso. Este pré-tratamento é também efetivo na remoção de traços de sólidos, que podem depois provocar emulsificação e espuma nos contactores de extração. A solução tratada é ajustada para extração por solvente, adicionando-se ácido nítrico e íon nítrico.

O agente redutor da solução de lavagem, entrando na coluna II, de partição do plutônio, deve ser capaz de reduzir essencialmente todo o plutônio tetravalente a trivalente, sem reduzir uma fração significativa do urânio hexavalente a tetravalente. Tal agente redutor deve ter um potencial padrão entre - 0,334 e - 0,98 Volts, como o íon hidroxilamina (NH_2OH^+), o íon ferroso, a hidrazina, ou a hidroquinona. A hidroxilamina tem a vantagem de não adicionar íons me

tálicos à solução, mas seu produto de oxidação, $H_2N_2O_2$, é instável, de maneira que pode ocorrer alguma redução do urânio.

Goldschmidt (apud BENEDICT⁸) diz que o agente redutor usado no processo francês para extração com FTB é o sulfamato ferroso, $Fe(NH_2SO_3)_2$, numa solução de composição HNO_3 0,2 N, sulfamato ferroso 0,0025M e hidrazina 0,3N. A hidrazina, aparentemente, previne qualquer oxidação rápida do sal ferroso, sob a influência do ácido nítrico e da radiação.

Se o sulfamato ferroso for usado na coluna II, o plutônio tetravalente será reduzido de acordo com a reação:



que pode-se passar rapidamente. Sua constante de equilíbrio, calculada a partir dos potenciais de oxidação em HNO_3 1 M é 330.

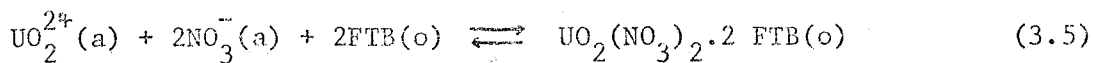
Desprezando-se o efeito da hidrazina que possa estar presente, a relação de equilíbrio do plutônio trivalente para o tetravalente é

$$\frac{[Pu^{3+}]}{[Pu^{4+}]} = 330 \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (3.4)$$

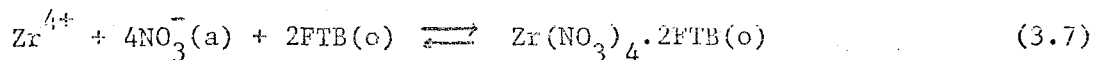
onde manter uma baixa concentração do íon férrico é uma vantagem óbvia, para converter todo o plutônio a seu estado trivalente, inextraível.

Bruce (apud BENEDICT⁸) diz que quanto à descontaminação dos produtos de fissão, os mais difíceis de se parar pela extração com FTB são o zircônio, nióbio e rutênio, pela ordem decrescente de dificuldade. Os coeficientes de dis

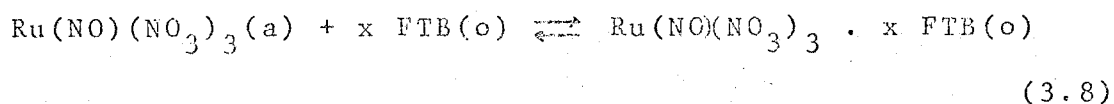
tribuição dos produtos de fissão e sua descontaminação efetiva do urânio e do plutônio são controlados pelas concentrações do íon nitrato na fase aquosa e do FTB não combinado na fase orgânica. Na 1^a extração da coluna I, os componentes em concentração apreciável são o nitrato de uranila e o ácido nítrico, sendo estas espécies as que controlam as concentrações do íon nitrato e do FTB livre. Como o urânio e o ácido nítrico são extraídos para a fase orgânica, a concentração de FTB livre diminui pelas reações totais:



A complexação e extração do zircônio podem ser representadas pelo mecanismo



Fletcher, Bruce e Tomlinson (apud BENEDICT⁸) dizem que a forma mais extraível do rutênio que existe na solução de alimentação é o nitrosil-rutênio, que se considera ser extraído de acordo com a reação:



Uma excelente revisão dos problemas do rutênio no reprocessamento foi feita por ALMEIDA²⁸ em trabalho recente.

As terras raras contribuem com muita atividade de beta e gama, mas são facilmente separadas, pelo seu baixo coeficiente de distribuição, sendo todas trivalentes, sob con

dições de tratamento com nitrito e extraíveis de acordo com a reação total:



Os coeficientes de distribuição do urânio e dos três estados de valência do plutônio aumentam com o aumento de concentração do ácido nítrico, por causa do efeito do agente salino do íon nitrato, notando-se o mesmo procedimento do zircônio e do ítrio. O ácido nítrico também é extraído e a concentração do FTB livre é menor, quanto mais alta a concentração do ácido. Em concentrações muito altas do ácido, este efeito começa a diminuir o coeficiente de distribuição do metal, com o acréscimo da acidez.

O FTB sofre pequena degradação por hidrólise, para formar fosfatos de dibutila e monobutila, butanol e pequenas concentrações destes produtos de hidrólise causam aumentos significativos na extração dos produtos de fissão. Goldschmidt e Bruce (apud BENEDICT⁸) dizem que o principal efeito do fosfato de dibutila nesta extração é formar complexos compactos, solúveis em substâncias orgânicas, com o zircônio e o nióbio, tornando estes componentes difíceis de serem removidos por lavagem. A taxa de hidrólise do FTB é determinada primariamente pela sua concentração, pela do íon hidrogênio e pela temperatura. Como os fosfatos de mono e dibutila e o butanol estão presentes no FTB comercial e são também formados durante o processo de extração, é necessário purificar o solvente antes que ele seja usado num processo, lavando-o com uma solução de carbonato de sódio e, após, com ácido nítrico diluído. Com esta operação, removem-se também traços de produtos de fissão fortemente complexados. A degradação do FTB por altas concentrações de ácido ou radiação, não é significativa, sob condições normais de operação. O FTB puro pode ser usado em presença de concentrações de ácido nítrico

até aproximadamente 15 M, em temperatura ambiente, apesar de que possa reagir violentamente em altas temperaturas. O diluente querosene, normalmente usado, sofre degradação no intervalo de 6 a 8 N de ácido nítrico, em temperatura ambiente.

A composição do hidrocarboneto diluente é outro fator importante para se efetuar uma boa descontaminação pela extração com FTB. Os diluentes que mais aprovaram foram os saturados de parafina. Os aromáticos e as olefinas aparentemente reagem com o ácido nítrico formando fortes complexos, espécies solúveis no solvente, que prejudicam a descontaminação dos produtos de fissão.

C A P Í T U L O I V

EQUIPAMENTO EM USO PARA DISSOLVEDORES

LEMON & BUCKHAM¹⁹ disseram, em 1959, que anteriormente, a dissolução de barras metálicas compostas de vários metais a serem separados por extração por solvente, significava somente processo em batelada, posto que este tipo de extração, para ser eficiente, requeria solução de alimentação de composição uniforme e o controle e a estabilização das variáveis inerentes ao processo contínuo eram muito difíceis.

O esquema do processo Purex para separação de urânio, plutônio e produtos de fissão por extração com fosfato de tributíla mostrado na fig.3.1 de BENEDICT⁸ mostra que a solução produto vinda do dissolvedor é filtrada e submetida a oxidação e ajustamento. Com a última fase, homogeneiza-se a alimentação do extrator, superando-se as possíveis modificações em composição de saída de um dissolvedor descontínuo. Dispõe-se atualmente de três tipos de equipamento para dissolução : o semicontínuo, o contínuo e o em batelada. Descrever-se-ã em linhas gerais o funcionamento de um protótipo de cada um

dos métodos citados.

Para o tratamento químico, após a irradiação, dos combustíveis de reatores a água leve ou pesada e dos super-regeneradores rápidos, usa-se o procedimento clássico de solventes(29). Entretanto, encontram-se, em todas as etapas desta conduta, problemas novos que têm por origem principal a natureza, a constituição dos combustíveis e, sobretudo, sua taxa de irradiação elevada. Estes combustíveis são constituídos de óxidos densos, cobertos de material refratário (aço inoxidável ou Zircaloy). Eles se apresentam sob forma de conjuntos de longas agulhas ($\pm 4m$) de pequeno diâmetro (6 a 20mm). Geralmente, não se separa mecanicamente a capa e o combustível na primeira etapa: coloca-se tudo no dissolvedor. O procedimento mais frequentemente proposto é a decapagem - dissolução, que consiste em cortar as agulhas em pequenos pedaços (individualmente ou em feixes), que se colocam num recipiente removível do dissolvedor. Somente o óxido é dissolvido, os pedaços de capa ficando mais ou menos corroídos e podendo ser retirados ao fim da operação. Este procedimento é descontínuo. Estudam-se vários meios para tornar contínua esta etapa.

A figura 4.1(29) mostra um tipo de dissolvedor semicontínuo. Geralmente os dissolvedores deste tipo são recipientes tubulares. Eles contêm, cada um, uma parte removível e são ligados a um reservatório comum, por transbordamento de um lado e por um tubo de circulação do outro. A circulação é assegurada por um aquecedor, que insufla vapor no seio da solução, o conjunto funcionando por "air lift". Um separador de gotas seleciona vapor e solução, a última retornando ao dissolvedor, que é regularmente alimentado com pedaços de agulhas e continuamente provido com um reativo (ácido nítrico, em geral). A solução resultante sai de modo contí-

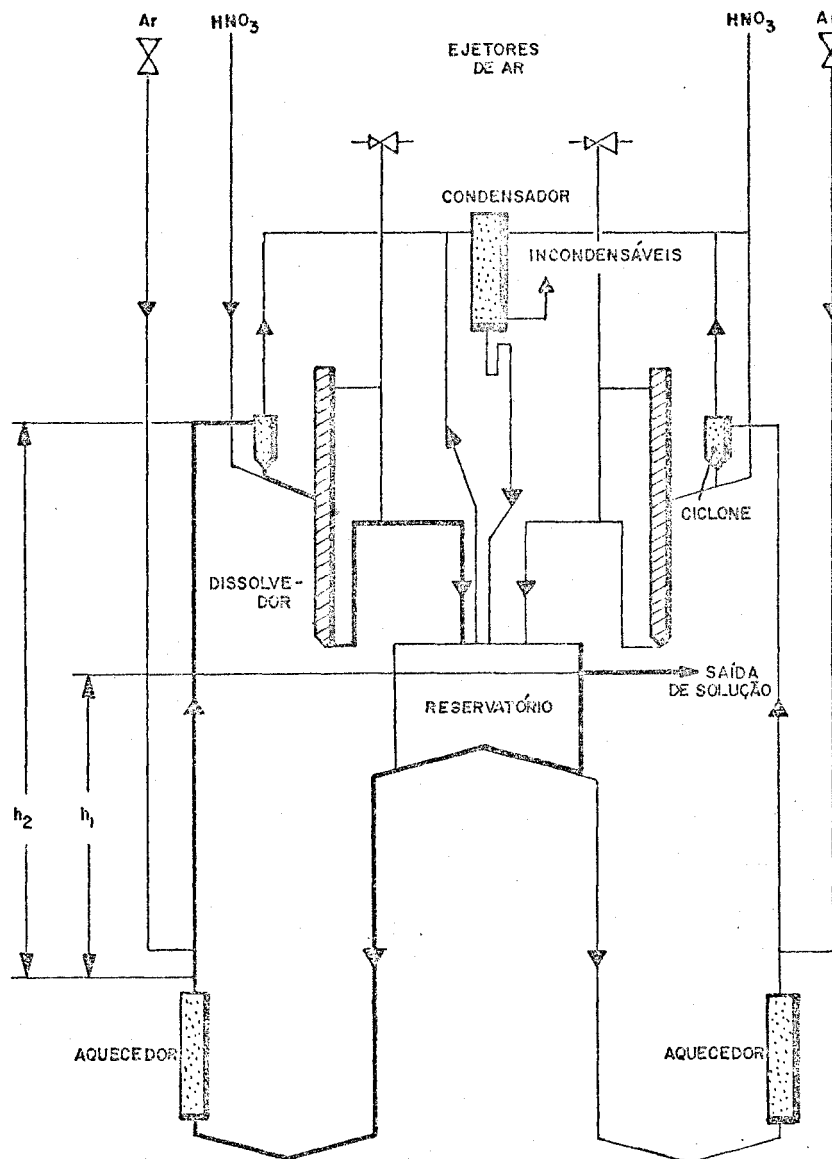


FIGURA 4.1 - PRINCÍPIO DO DISSOLVEDOR DESCONTÍNUO

SOI-010
SOI-010
02/12/74
Date

nuo. Para assegurar a constância da dissolução, utiliza-se um só tubo dissolvedor. O encadeamento das diversas fases está na tabela 4.1(29). Combinam-se as diversas fases através de uma cuidadosa programação. O interesse do sistema de circulação é permitir o isolamento do dissolvedor, quando se suspende o funcionamento do aquecedor. Usam-se diversas soluções para resolver os problemas de descarga de soluções presentes nos dissolvedores e pedaços de capa contidos nos reservatórios. Construiu-se em Fontenay-aux-Roses um protótipo não ativo desta espécie, que utiliza um reservatório, onde a descarga dos pedaços de capa é realizado por meio de um alçapão lateral, cuja abertura é feita automaticamente por uma ação mecânica simples, no fim da montagem do reservatório. O inconveniente desta montagem está na complexidade da combinação das fases e no risco de fragilização dos mecanismos de saída do reservatório, o que tem algumas vezes contribuído para a utilização dos dissolvedores em batelada. O ideal seria um aparelho que rejeitasse continuamente os resíduos insolúveis (29).

No equipamento que funciona de forma contínua, o que se deseja é que a dissolução do metal seja acompanhada de uma saída de material de composição substancialmente uniforme, devendo-se então suprir o recipiente com ácido e metal de maneira regular(30). A reação pode ser favorecida pelo aumento de temperatura, mas este expediente é limitado pela manutenção de uma pressão conveniente, por exemplo, igual à pressão atmosférica dentro do recipiente. É possível também o aumento da concentração do ácido de ataque em íons nítricos, mas os testes mostraram que esta concentração tem um pequeno efeito sobre a velocidade de ataque, pelo menos no começo da reação. RATEAU³⁰ diz que a velocidade de ataque é substancialmente mais alta, se o material dissolvido não é urânio puro, mas ligas de urânio, particularmente urânio-molibdênio. A figura 4.2(30) mostra um equipamento para opera

T A B E L A 4.1

ENCADEAMENTO DAS FASES DE DISSOLUÇÃO

Fase	Dissolvedor 1	Dissolvedor 2
1	A solução circula. Alimentação em combustível e em reativo.	Reservatório vazio (disponível).
2	O reservatório está cheio. Suspensão das alimentações.	Colocação em trabalho das alimentações e da circulação.
3	Combustível dissolvido. Pausa na circulação. Despejo da solução na direção do reservatório. Início do enxaguamento das capas pelo reativo.	A alimentação e a circulação continuam.
4	Despejo da solução de enxaguamento na direção do reservatório. Saída e despejo do reservatório (pedaços de capa depois do escorrimento). Recolocação do reservatório vazio.	
5		O reservatório está cheio. Mesmo encadeamento invertendo 1 e 2.

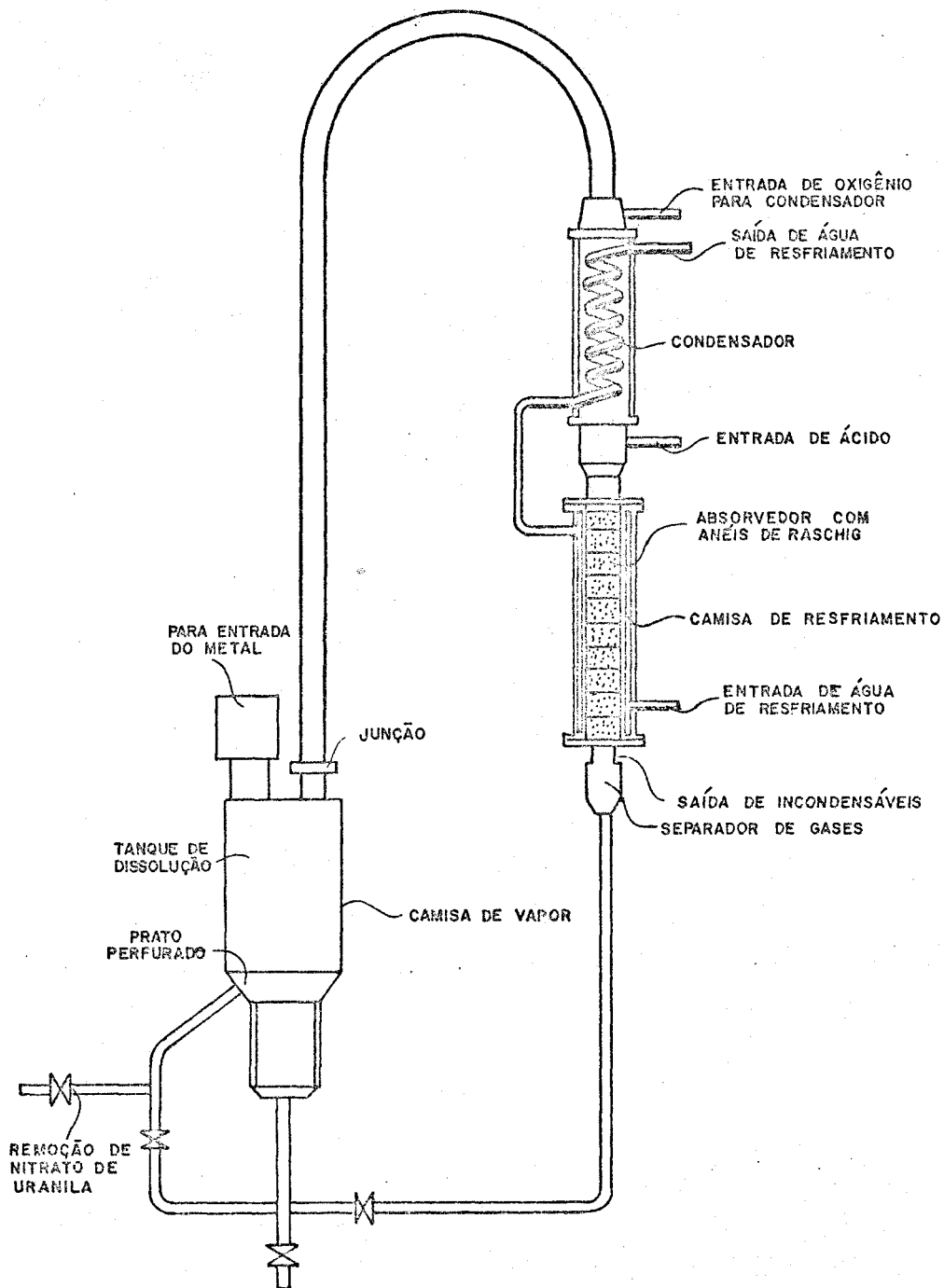


FIGURA 4.2 - EQUIPAMENTO PARA DISSOLUÇÃO CONTÍNUA

ção contínua: é um aparelho de aço inoxidável, com um tanque de dissolução geralmente de forma cilíndrica ligado por uma junção a uma coluna. A parte inferior do tanque de dissolução é provida de um prato perfurado, servindo para suportar as varetas de urânio a serem dissolvidas e é circundado por um sistema de aquecimento. A coluna é ligada em sua outra extremidade com um condensador e um absorvedor. O condensador resfria os vapores produzidos durante a dissolução do urânio pelo ácido e condensa o vapor d'água. Tem, de um lado, uma entrada para admissão de oxigênio em seu interior, para oxidar os vapores circulantes na coluna e efetuar sua recombinação como ácido. O absorvedor serve para recombinar os vapores nitrosos reintroduzindo-os no tanque dissolvedor, no próximo ciclo. É provido de anéis de Raschig e resfriado externamente por uma camisa dupla, onde circula uma corrente de água. Na sua parte superior há uma entrada para ácido e na parte inferior, um separador de gás, que separa os incondensáveis. A saída deste separador é conectada ao tanque dissolvedor, que também possui uma entrada para urânio metálico e uma saída para remoção do nitrato de uranila em solução.

Como citado em 2.4.5.3 muitos combustíveis usados atualmente contêm ligas insolúveis em ácido nítrico somente e, então, há um grande incentivo em poder-se acelerar a dissolução destes materiais, sem recorrer a reagentes altamente corrosivos. Para contornar tal problema, aplica-se a técnica eletrolítica. Nesta, o material a ser dissolvido forma um eletrodo diretamente ligado ao suprimento de energia, necessitando-se, então, um processo em batelada. No ORNL, projetou-se uma célula integrada para manusear alguns combustíveis óxidos, encapados de Zircaloy ou aço inoxidável. Desta faz parte um dissolvedor em batelada, em escala piloto, para tratamento de combustível em pedaços cisalhados. A carga do material se faz numa cesta perfurada, em aço-carbono, de espessura aproximada 0,3mm. Um conector faz o fechamento entre

a cesta e o lixiviador e um tubo com articulação provê o movimento do topo durante o carregamento. O lixiviador mantém duas cubas de combustível em vasos cilíndricos conectados por um tanque em forma de placa, para solução. PAIGE³¹ diz que foram feitos cálculos detalhados para demonstrar que o calor proveniente dos produtos de fissão na cesta não seria problema significativa para combustível irradiado a 20 000 MWd/t e resfriado por 180 dias. A figura 4.3(31) mostra o dissolvente usado em usina piloto. Os testes foram feitos com dióxido de urânio e dióxido de urânio-dióxido de tório, encapados de aço inoxidável, em pedaços cisalhados. Para dissolver dióxido de urânio, o tempo requerido foi de duas horas.

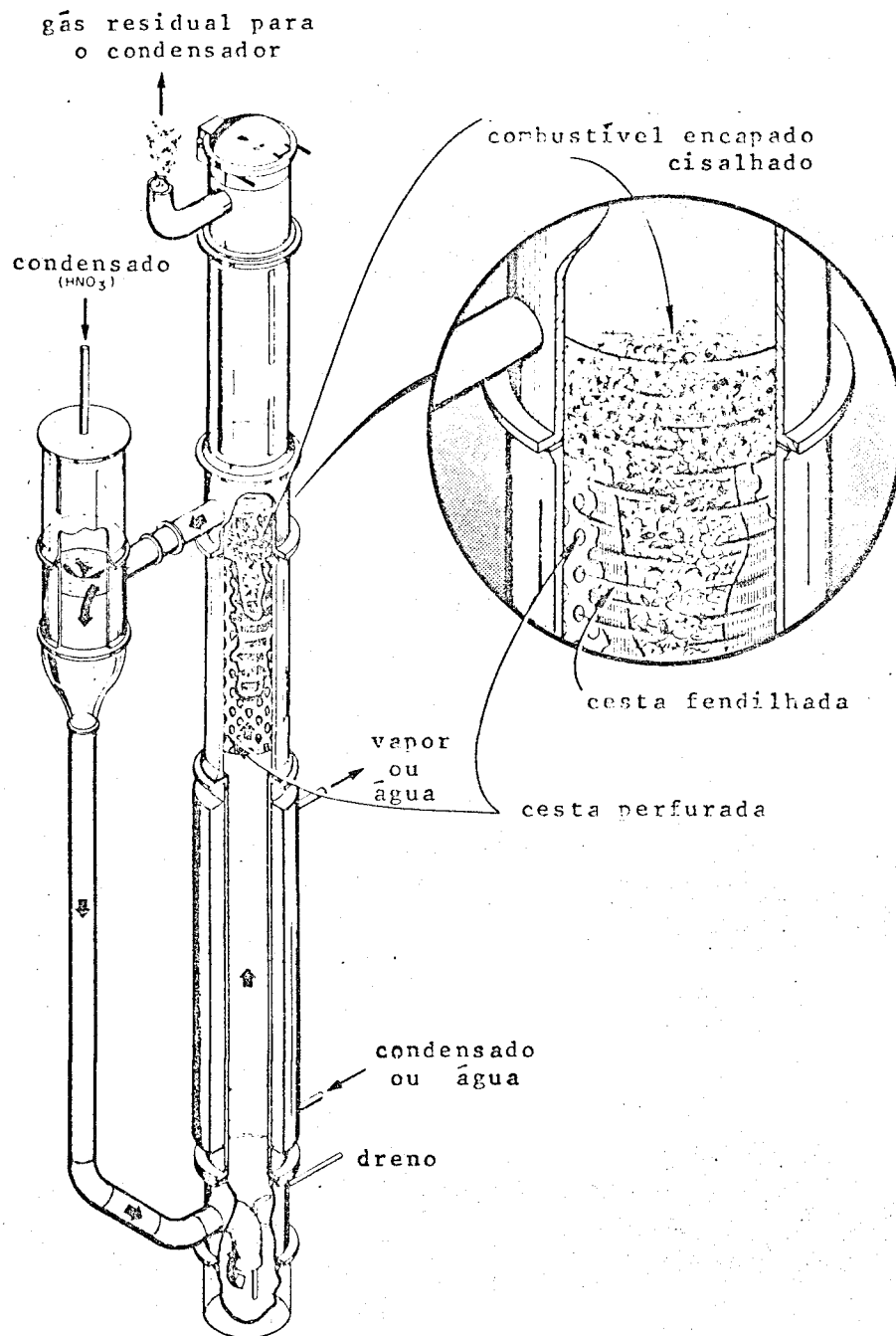


Figura 4.3

Dissolvedor em batelada, escala piloto, para tratamento de combustível oxidado.

C A P Í T U L O V

CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DE UM REATOR QUÍMICO PUREX

5.1 - Ponto de vista mecânico

A filosofia básica de uma usina de reprocessamento de combustíveis nucleares é algo diferente da de uma usina química convencional. O manuseio de grandes quantidades de material radioativo e as dificuldades de manutenção direta tornam necessária a consideração de fatores de segurança adicionais ao equipamento. Assegura-se a continuidade da operação pelo uso de equipamentos reserva, tais como válvulas, bombas e vasos para suprir possíveis falhas. Quando vários tipos de combustível são processados, deve-se pensar em alguma flexibilidade. Estes são alguns dos critérios para a escolha do material de construção para uma usina de reprocessamento. A seleção deve ser feita, de preferência, entre os produtos disponíveis comercialmente. Consideram-se, também, as taxas de corrosão, na temperatura de operação e para a concentração dos reagentes a serem usados. Outro dado importante é a facilidade de soldagem(32).

Quando o produto final desejado deve ser de grande pureza, a contaminação com os elementos de corrosão é indesejável, necessitando-se um material de construção tal que este problema não ocorra. Aplica-se aqui o balanço econômico usual entre investimento do capital inicial contra a vida da usina. O custo de manutenção afeta qualquer usina química convencional, mas em usinas nucleares, a manutenção é geralmente mais cara e demorada, a operação sendo afetada pela escolha do material de construção. A experiência tem mostrado que as soluções de descontaminação radioativa são muito mais agressivas, em termos de corrosão, do que as próprias soluções correntes no processo(33).

Os aços inoxidáveis têm sido usados na construção de vasos de pressão, atendendo à crescente demanda das indústrias, a custo razoável. As vantagens específicas são: resistência à corrosão, eliminação(ou redução) das contaminações no produto; maior resistência mecânica em temperaturas elevadas(de preferência, tipo austenítico), resistência à incrustação, isto tudo implicando em custo de manutenção reduzidos.

Tais aços formam uma família, relacionada por sua relativamente grande porcentagem em cromo - 11,5%, no mínimo. Em alguns tipos, a quantidade deste elemento pode ser tão alta como 27,0%. A adição de cromo aos aços aumenta a resistência ao calor e à corrosão, tanto mais, quanto maior a porcentagem de cromo. A adição de níquel produz o mesmo efeito, melhorando, ainda, algumas propriedades mecânicas, principalmente em temperaturas extremas(dutilidade)(34).

O grupo austenítico dos aços inoxidáveis engloba as espécies de maior importância no projeto e fabricação de vasos pressurizados sem combustão. Aí estão os aços

201, 202, 301, 302, 302B, 303, 303Se, 304, 304L, 305, 308, 309, 309S, 310, 310S, 314, 316, 316L, 317, 318, 321, 347 e 348(35). Os aços deste grupo reconhecidos pelo Código ASME, para vasos aquecidos e pressurizados são os tipos 303, 303Se, 304, 304L, 308, 310, 310, 316, 316L, 318(386Cb), 321 e 347.

O grupo austenítico possui um balanço de cromo e níquel, tal que, quando não encruados, são não magnéticos. Pela sua grande quantidade em liga e sua uniformidade em propriedades físicas e mecânicas, este grupo de aços possui alta resistência à corrosão. Pelas mesmas razões, eles possuem grande resistência em altas temperaturas. Sob a maioria das condições, estes aços têm grande resistência e resiliência, sendo particularmente recomendados para soldas(34).

O tipo 304 é o aço austenítico básico reconhecido pelo Código. As outras variações foram desenvolvidas para serviços específicos e necessidades especiais de engenharia. Os tipos 303 e 303Se são de fácil usinagem e são frequentemente escolhidos, quando há aparafusamento. Os tipos 309 e 310 têm maior quantidade de liga e têm a maior resistência à incrustação entre todos. O tipo 310 tem um coeficiente de expansão, levemente menor do que os outros inoxidáveis cromo-níquel e é adequado a trabalhos com aquecimentos e resfriamentos cíclicos. Os aços com baixa taxa de carbono, tipos 304L, 316L e 317 têm resistência adicional aos efeitos de corrosão intergranular e servem muito bem para estruturas ou vasos que são soldados e devem operar abaixo de 425°C. Desenvolveram-se os tipos 318, 321 e 341 para aplicações especiais e os tipos 316 e 317 têm molibdênio em suas composições (34).

Geralmente os processos para recuperação de urânio, tório e urânio-alumínio, envolvem serviço em ácido nítrico. A concentração máxima do ácido é 13 moles por litro

e as temperaturas vão desde a ambiente até aproximadamente 165°C. A impureza de maior nota é uma pequena quantidade de íon cloreto, que é significante somente quando ele se acumula, durante o fracionamento do ácido nítrico.

Os materiais para este serviço são selecionados tomando-se por base uma taxa de corrosão arbitrária, preferivelmente menor do que $133 \text{ mg.dm}^{-2}.\text{d}^{-1}$, em HNO_3 65% em peso, fervente. Acima desta taxa, a liga é susceptível de ataque intergranular(36).

Após grande número de experiências em avaliação de corrosão, cinco materiais preencheram as qualificações acima. Estes são os aços inoxidáveis tipos 309SCb, 312, 347, 304L e Carpenter 20, cujas composições estão na tabela 5.1(36). Todos estes materiais mostram boa resistência à corrosão, embora alguns ainda apresentem desvantagens, como problemas de tensão, próximos às soldas e não disponibilidade em formas forjadas.

Para dissolvedores a ácido nítrico, (HNO_3 5-13 M fervente) a escolha unânime como material de construção é o aço inoxidável tipo 309SCb. Em certos casos, são adequados os tipos 304L e 347, com a vantagem do custo. As ligas que não tenham baixa taxa de carbono, tais como o tipo 304, não são geralmente consideradas, pelos perigos associados à produção de áreas susceptíveis à corrosão, próximas às soldas(33).

Em ligas, tais como os aços inoxidáveis 309SCb e 347, a adição de nióbio previne a formação de carbureto de cromo. O titânio é também usado, algumas vezes, para este propósito.

O titânio, como material de construção, é relativamente novo, sendo promissor na consideração de flexi

T A B E L A 5.1

AÇOS INOXIDÁVEIS QUE PREENCHEM AS QUALIFICAÇÕES PARA SEREM EMPREGADOS COMO MATERIAIS
 DE CONSTRUÇÃO PARA VASCOS PUREX

Tipo	Ni	Cu	Cr	Fe	Mo	Si	Mn	C	Nb
316ELC	13	--	18	Bal.	2,25	--	--	0,04	--
309SCb	12/15	--	22/24	Bal.	--	--	1,5	0,8	10 x C
312	9	--	30	Bal.	--	--	1,5	0,10	--
347	9/12	--	17/19	Bal.	--	1,0	2,0	0,08	10 x C
304L	9,0	--	19,0	Bal.	--	--	1,2	0,08	--
Carpen ter 20	29	3	20	Bal.	2	1	0,75	0,07	10 x C

bilidade entre vários sistemas químicos. No caso da dissolução de combustível contendo alumínio por ácido nítrico catalizado com mercúrio, não foi observado aumento da corrosão, quando a concentração de mercúrio variava entre 0,005 e 0,1 moles/l(36). Os estudos foram feitos para os aços inoxidáveis 309 e 347, tendo, eles próprios, um comportamento satisfatório, para a remoção de capas de alumínio de urânio metálico, em soluções cáusticas. Neste caso, o desencapamento e a dissolução do combustível se passam no mesmo vaso.

Talvez, a solução dissolvente mais corrosiva seja uma contendo HNO_3 1,3M, NaF 0,075M e $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,005M. Nesta, o aço inoxidável tipo 304L mostrou um leve ataque próximo às soldas, enquanto os tipos 309SCb e 347 mostraram taxas de corrosão da ordem de $280 \text{ mg.dm}^{-2}.\text{d}^{-1}$. A adição de nitrato de alumínio à solução citada, reduziu o ataque de todas as espécies a valores desprezíveis(36).

A dissolução é seguida, geralmente, por alguma espécie de tratamento químico, ou ajustamento da alimentação: pode ser adição de ácido, de agente oxidante (tal como cromato), ou diluição. As taxas de corrosão constatadas nos aços 309SCb, 304L e 312, foram grandes, quando se oxidava a solução do dissolvente à temperatura de ebulição, com cromato(36). O uso destes materiais, sob esta condição, pode requerer trocas em bases anuais. A performance do titânio relativamente puro como material de construção, para tais condições oxidantes, tem sido satisfatória e seu custo extra pode ser compensado para uso nestas usinas. Outros ajustamentos de alimentação, como neutralização ou concentração por evaporação, são feitos geralmente em vasos de aço inoxidável tipo 347.

Os problemas envolvendo seleção de ligas ade

quadas, resistentes à corrosão em condições de serviço, determinação da condição própria para a superfície, tratamento térmico e mesmo opção da espessura dos materiais, para compensar a corrosão esperada, estão sob responsabilidade do projetista. A condição superficial do metal, por exemplo, pode afetar a resistência à corrosão de um vaso e deve-se minimizar, ou evitar, o contacto entre materiais não semelhantes. O projetista deve-se preocupar com as condições de serviço adequadas para o vaso, desenhando-o de forma a evitar evaporação excessiva, permitindo boa agitação, mantendo concentrações uniformes. O projeto deve também, no caso de dispositivos de aquecimento, prever superaquecimentos que possam resultar em acidentes, perda de resistência à corrosão, através da precipitação de carburetos, ou reações com excesso de atividade química(34).

Quanto aos aços inoxidáveis, eles têm geralmente, um trabalho fácil. Qualquer metal tem regras quanto à melhor fabricabilidade e o aço inoxidável não é exceção. A maior força do aço inoxidável requer maior potência na modelagem e na maioria das operações do trabalho. A soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos é excelente, as uniões sendo fortes, rijas e dúteis, não requerendo tratamento térmico subsequente, para melhorar suas propriedades físicas.

5.2 - Ponto de vista químico

Como os combustíveis dos reatores de potência atuais são urânio e seus compostos, já que é certa a dissolução destes em ácido nítrico, os estudos se transferem para o controle desta reação e para o tratamento dos gases remanescentes(20).

Quanto ao procedimento de dissolução, depois de cuidadosa lavagem do vaso, para retirada da solução de desencapamento, se esta fase tiver de ser levada a efeito no mesmo recipiente, faz-se a alimentação com ácido nítrico. O dissolvedor, é, então, aquecido com vapor em torno de 6 atm de pressão e a reação química começa.

A velocidade de dissolução máxima para a capacidade da maioria dos sistemas de tratamento de gases remanescentes é 150 kgU/dia, sendo que uma velocidade normal, para uma carga de aproximadamente 1000 kg de urânio é 50 kgU/h:

sta é obtida, regulando-se o suprimento de vapor(20).

Apesar do combustível não irradiado não se acumular no dissolvedor contínuo em testes de laboratório e usina piloto, não se pode afirmar o mesmo "a priori" para combustível irradiado. Se o combustível se dissolve numa velocidade menor que a capa, uma liga rica em urânio poder-se-ia acumular no dissolvedor, criando um problema de segurança nuclear. Entretanto, é necessário provar que combustível irradiado dissolve-se numa velocidade maior que a capa, para segurança da dissolução(37).

A expressão seguinte é usada para determinar as velocidades relativas de dissolução, em combustíveis-liga e urânio enriquecido, encapados de Zircaloy(Spraktes, apud ALLEY et alii³⁷):

$$I = \frac{R_{ca}}{R_{co}} = \frac{A_{co}}{A_{ca}} \frac{Zr_i W_U}{U_i} - W_{Zr} \quad , \quad \text{onde} \quad (5.1)$$

I → velocidade relativa

R_{ca} → velocidade de dissolução da capa

R_{co} → velocidade de dissolução do combustível

A_{co} → área do combustível exposta

A_{ca} → área da capa

Zr_i → concentração de zircônio na solução, no tempo t_i

U_i → concentração de urânio, no tempo t_i

W_U → fração em peso de urânio no combustível

W_{Zr} → fração em peso de zircônio no combustível.

A relação entre a velocidade de dissolução do combustível e a velocidade de dissolução da capa é ~2, para combustíveis não irradiados e ~20, para combustíveis irradiados. Então, o material do combustível dissolver-se-á esencialmente mais depressa do que a capa, em particular para combustível irradiado e não se vai acumular no dissolvedor contínuo(37).

Próximo ao final de vazão de altos fluxos, em pequenos tempos de operação, deseja-se um período mínimo de dissolução. Entretanto, numa alta velocidade de dissolução, forma-se espuma, que é difícil eliminar, devido ao equipamento e que pode entrar no sistema de saída de gases. Desta forma, o combustível alcançando o processamento de gases, que não é projetado para segurança crítica, depositar-se-ia ali e poderia levar a perdas incontrolláveis. Recomenda-se que não seja excedida a concentração inicial de 7,5M, para evitar uma velocidade de dissolução excessiva.

Próximo ao final da dissolução, a velocidade de reação tende assintoticamente para zero. Consequentemente, a indicação do período máximo de dissolução é significante somente com a consideração das perdas permissíveis após dissolução completa. Em relação à perda total do processo, as perdas no tratamento final podem ser da ordem de 0,5%(13).

A mistura dos produtos de fissão presente no material físsil irradiado compreende elementos de todos os números atômicos entre 30 (zinco) e 66(disprósio). Muitos destes são solúveis, ou decaem em isótopos estáveis, durante o período de resfriamento do combustível. Estes isótopos estáveis, junto com os compostos de ligas, produtos de corrosão dos vasos do processo e quaisquer aditivos no reagente de dissolução formam uma impurificação não radioativa da solução

de nitrato de uranila. Entretanto, de modo geral, estas impurezas não causam dificuldades particulares no processo de separação. Parte dos produtos de fissão radioativos inicialmente presentes no combustível irradiado é evolvida durante o desencapamento e a dissolução. Estes produtos voláteis incluem Kr^{85} e o I^{131} . Elementos pertencendo aos grupos I, II e III da tabela periódica, como césio, estrôncio, ítrio e terras raras têm uma forma química bem determinada: formam íons simples hidratados com o ácido nítrico. Dos produtos de fissão restantes, os nuclídeos Zr^{95} , Nb^{95} , Ru^{103} e Ru^{106} são de especial interesse, porque têm comportamento complexo. O zircônio é fortemente hidrolizado, formando íons ZrO^{2+} ou $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$; o Zr^{4+} existe somente em soluções fortemente ácidas (de modo geral, o zircônio forma complexos em excesso de ácido). O nióbio, que é pentavalente, é fortemente hidrolizado, mesmo com ácidos fortes, formando soluções coloidais. O rutênio está normalmente presente como Ru^{4+} e como íon nitrosil rutênio (RuNO^{3+}), que forma uma variedade de complexos com os íons NO_3^- , NO_2^- e OH^- , sendo alguns importantes, pois são prontamente extraídos pelo FTB(20).

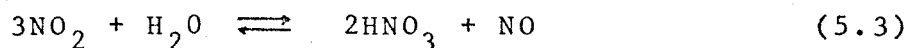
O emprego generalizado da extração por solvente para separar urânio e plutônio dos produtos de fissão, tem permitido resolver convenientemente o problema de tratamento químico. Todavia, o aumento contínuo da queima e a redução do tempo de resfriamento dos combustíveis, tornam muito ativas as soluções a tratar, assim como aumentam seu teor em produtos de fissão, notadamente o zircônio. Estes dois inconvenientes são os fatores principais conhecidos, responsáveis pela degradação do solvente, sendo esta a razão dos pequenos fatores de descontaminação e, portanto, retenção do material físsil no solvente (29).

Os aparelhos correntemente utilizados para a

extração são os misturadores-decantadores, cujo inconveniente principal é poupar às duas fases um tempo de parada, sendo longo então, o tempo do contacto. Este fator favorece a degradação radioativa e a degradação química, principalmente para o zircônio extraído, cuja reação com o FTB é muito lenta, no início. É então de interesse evidente, dispor os aparelhos reduzindo consideravelmente tempos de parada e de contacto das duas fases, independente dos meios físico-químicos estudados para extinguir a extração do zircônio.

O grande esforço exigido pelos novos problemas dos combustíveis muito irradiados começa a dar resultados interessantes. Parece que a maioria das dificuldades pode ser melhorada por criações ou melhoras tecnológicas, notada—mente a eliminação contínua das capas depois da dissolução e sobretudo a manutenção de fatores de descontaminação elevados, pela redução dos tempos de parada nos extratores(29).

Em todos os processos de dissolução citados no ítem 2.4.5, o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) estão envolvidos. Adiciona-se ar ou oxigênio, para oxidação, sendo formado ácido nítrico, de acordo com as seguintes equações:



que são exotérmicas. Supõe-se que a eficiência da combinação de ácido em um estágio de combinação seja de 66%. A terça parte do óxido nítrico e dióxido de nitrogênio contido na saída de gases é perdida(13).

Todos os gases remanescentes dos dissolvedores são sugados por um jato de vapor especial, locado depois

na unidade de recombinação e antes do trocador de calor. Este jato é regulado automaticamente, introduzindo ar comprimido na linha de sucção, para manter uma depressão constante nos dissolvedores. Destes, os gases passam, geralmente, através do seguinte equipamento:

- condensador;
- válvula onde se introduz ar ou oxigênio em excesso;
- coluna de oxidação, onde a mistura de gases é resfriada e a maioria do óxido nítrico oxidado;
- coluna de absorção, que converte a maioria do dióxido de nitrogênio a ácido nítrico.

No caso de um procedimento de dissolução com reciclo contínuo de ácido, esta coluna de absorção é alimentada por gases condensados, vindos por um resfriador adicional. O ácido nítrico formado é reciclado do topo da coluna de absorção para os dissolvedores. No caso de dissolução com reciclo de ácido em bateladas, a coluna de absorção é alimentada com ácido diluído vindo de um resfriador e o ácido nítrico formado flui do topo da coluna de absorção para o mesmo vaso de estocagem do qual se origina.

- borbulhador, que facilita o fluxo e colore o gás para ser observado por meio de um sistema ótico;
- jato de vapor;
- trocador de calor, no qual o vapor circulante é condensado;
- primeiro lavador, a solução de lavagem sendo do soda cáustica ou sulfito ácido de sódio, para reter o io

do e liberar os óxidos de nitrogênio;

- segundo lavador, que pode ser alimentado pelo sistema principal, com uma solução de lavagem especial, se necessário.

O reciclo em batelada do ácido é empregado se os gases condensados são insuficientes para recuperar todos os óxidos de nitrogênio como ácido nítrico e o reciclo direto resultaria em decréscimo da concentração de ácido nítrico no dissolvedor, ocasionando um maior consumo deste para a dissolução do metal. O reciclo em bateladas do ácido é, pela mesma razão, empregado no caso da solução do dissolvedor de ver ser concentrada, para se obter maior velocidade de dissolução. O controle dos reciclos, contínuo ou em bateladas, é feito pela introdução de dois distribuidores rotativos no sistema, que podem ser operados nos painéis de controle(20).

O tratamento de dióxido de urânio produz soluções de desencapamento e de lavagem, que possuem sólidos de urânio. Para separá-lo e recolhê-lo, antes das soluções serem descarregadas para o resíduo, incorpora-se uma centrífuga para facilitar o tratamento final. No caso de se suspeitar que possa haver material físsil em soluções para descarga, existem várias formas de se alimentar a centrífuga:

- emprego contínuo de um jato de vapor, regulado por nitrogênio no eixo da centrífuga, da qual o líquido sobrenadante clarificado vai para um vaso de estocagem;

- alimentação contínua da centrífuga, fazendo-se a descarga, através de uma válvula, para o vaso de estocagem;

- transferência em bateladas através de um jato de vapor, para um tanque de armazenamento sinfonado à

centrífuga. O licor sobrenadante, depois da centrifugação, é também sifonado para o vaso de estocagem.

O material sólido depositado na centrífuga é retomado em ácido nítrico, que dissolve os componentes solúveis do resíduo, tal como o dióxido de urânio. Se o licor sobrenadante, depois de nova centrifugação, ainda contiver urânio, é então juntado à solução principal de nitrato de urânio.

5.3 - Ponto de vista nuclear

5.3.1 - Produção e tratamento de gases

O comportamento radioquímico dos gases tem sido estudado há muito, pela presença de isótopos de gases inertes nas séries de decaimento radioativo. Ademais, a presença do criptônio, xenônio e halogênios voláteis entre os produtos de fissão, acrescem a importância deste estudo.

Por causa das baixas concentrações e adsorção preferencial, pode-se ter adsorção exagerada de gases, tanto quanto de solutos líquidos: uma grande parte de amostra gasosa pode ser perdida por adsorção nas paredes do recipiente. A remoção em evacuação, mesmo em alto vácuo, é inadequada; os gases radioativos devem ser removidos dos recipientes por aquecimento e fluxo com gás inativo.

Os gases-traço interagem normalmente com ou

tros estados dispersos, como soluções líquidas, por exemplo. As regras para solubilidade dos gases e volatilidade dos solutos aplicam-se a concentrações radioquímicas: uma exceção aparece quando traços de reagentes químicos em solução destroem o estado volátil. Por exemplo, agentes redutores ou oxidantes podem converter o iodo elementar volátil a iodo não volátil, ou íons iodato. As separações cromatográficas, baseadas na adsorção seletiva, repetida várias vezes, são possíveis com gases radioquímicos, assim como com soluções. Por exemplo, os produtos de fissão criptônio e xenônio são realmente separados, quando passam por uma coluna de carvão ativado, à temperatura de nitrogênio líquido.

Quando a dissolução de gases-traço em líquido é obtida pelos processos comuns, a condensação do gás para um líquido puro é impossível, posto que a pressão de quantidade radioquímicas de um gás não pode exceder a pressão de vapor do líquido. Por exemplo, 1 Ci de radônio, que no estado gasoso, em condições padrão, ocupa $0,65 \text{ mm}^3$, tem um ponto de ebulição observável de -62°C e ponto de solidificação de -125°C , mas 10^{-7} Ci de radônio não se condensarão, mesmo a $-125^\circ\text{C}(23)$. A "condensação" que é observada em gases-traço é muitas vezes adsorção na superfície exposta do gás. Inversamente, a evaporação de traços usualmente se faz de uma camada adsorvida do gás. Entretanto, as forças que fazem resistência à evaporação estão entre as moléculas-traço e os átomos superficiais, mais do que somente entre as moléculas-traço. Então, a volatilidade dos traços depende da natureza da superfície e não da pressão de vapor das quantidades macroscópicas dos elementos-traço.

Quando gases "permanentes" são formados dentro do sólido, tais como o radônio proveniente do decaimento do rádio, ou criptônio e xenônio, vindos da fissão em um ele

mento combustível do reator, eles são usualmente presos e permanecem no sólido, apesar de, sob algumas condições, podem-se difundir. Quando os elementos combustíveis do reator são dissolvidos em ácido fervente, os produtos de fissão gasosos, incluindo algum iodo, escapam da solução e podem contaminar a atmosfera. Para uso como radioisótopo, o I^{131} é obtido por volatilização de uma solução de urânio irradiado (23). O xenônio, o criptônio e possivelmente o iodo são removidos por degasagem, um método importante de remover produtos de fissão de combustíveis nucleares líquidos. Para este processo, estabelece-se uma fase gasosa, à pressão reduzida.

5.3.2 - Radioatividade

As usinas de reprocessamento têm uma característica específica - a radioatividade dos produtos manipulados - que as dota de maior complexidade, ainda que se utilize diagramas de fluxo e equipamentos convencionais.

A radioatividade intervém de duas formas: por sua ação sobre os materiais e sobre os operadores e habitantes das zonas próximas às usinas.

Uma boa resistência à radiação é qualidade indispensável aos materiais utilizados nas instalações situadas em zonas onde existe uma radioatividade intensa. Em vista disso, materiais plásticos, pinturas, juntas e mecanismos têm de ser examinados para provar sua resistência à radiação, em função das doses que devem ser suportadas. Da mesma forma, há-de se ter em conta a radiação, para escolha dos reativos: os produtos orgânicos (dissolventes, resinas trocadoras de íons) se degradam, perdendo suas propriedades por radiólise.

Mas, sobretudo, os perigos que a radioatividade apresenta para os seres humanos é que dá lugar a um gran

de número de dificuldades para os construtores e operadores de usinas radioquímicas. Os perigos são bem conhecidos: radiação externa e contaminação (que pode dar lugar à radiação interna, por inalação ou ingestão). Para evitar o perigo da radiação, as unidades de operação se situam atrás de uma barreira de proteção, capaz de atenuar as radiações. Isto dá lugar a duas grandes características da usina radioquímica: a blindagem radiobiológica e, muitas vezes, a operação total por controle remoto.

As unidades de uma linha de operação se colocam no interior de recintos construídos com materiais de alta densidade, como concreto de barita, ou chumbo. Estes recintos blindados se conhecem por células quentes. As dimensões da célula dependem do equipamento a abrigar e a espessura de suas paredes, da quantidade de radioatividade e da energia própria da radiação.

Para evitar contaminação, dota-se as células quentes da máxima estanqueidade, compatível com a operação: confinam-se todos os produtos radioativos em vasos estanques e se estabelece um sistema de ventilação em cascata de depressões, que é conhecida com o nome de sistema de confinamento secundário.

Quando não é necessária a blindagem radiobiológica, maneja-se o equipamento no interior de caixas com luvas.

À parte o capital imobilizado nas instalações, a criticalidade obriga a uma rigorosa contabilidade do material fissionável na linha de fabricação, aumentando o pressuposto para controle analítico. A radioatividade está sob controle contínuo da Física Sanitária, o que torna a ope

ração de uma usina radioquímica da ordem de 40% mais cara do que a de uma usina química clássica de capacidade equivalente.

5.3.3 - Criticalidade

Sob o ponto de vista de operações e processos unitários, já se viu que as usinas químico-nucleares utilizam as técnicas convencionais da indústria química clássica, mesmo considerando a baixa concentração dos materiais a separar. Enfatizam-se grandes rendimentos para as extrações, pelo preço elevado dos produtos, que devem ser obtidos em elevado grau de pureza. Na maioria dos processos ocorre, entretanto, um fato novo, decorrente do manuseio de soluções de urânio enriquecido: o risco da criticalidade nuclear. Este problema está em jogo desde o momento da concepção das instalações, onde se devem levar em conta parâmetros puramente nucleares, tanto nas operações, como no projeto dos equipamentos. Para eliminar o perigo de um acidente crítico, podem-se limitar as concentrações em material fissionável, ou a massa total do mesmo, contida em um vaso. Podem-se ainda utilizar venenos, que são absorvedores de nêutrons (por exemplo, boro ou cádmio), ou atuar sobre a geometria, sobre a forma e dimensões das instalações, sendo estas criticamente seguras nas condições operatórias normais, tendo em conta a posição dos diversos aparelhos e a existência de paredes refletoras, ou absorvedoras de nêutrons.

Todos os equipamentos devem poder funcionar ao mesmo tempo e, para estar em melhores condições de segurança, adota-se geralmente, tanto para a concepção das instalações, como para normas de operação, o princípio da dupla contingência, de forma que sejam necessários ao menos dois erros de manobra, absolutamente independentes e que se

produzam simultaneamente, para que haja risco de acidente (38).

A limitação das concentrações e das massas totais de material fissionável, assim como a ação sobre a geometria, tendem a reduzir a capacidade das instalações. A rigor, só se pode conseguir uma produção determinada, multiplicando-se o número de unidades individuais, a fim de evitar que uma operação se constitua num estrangulamento da linha de fabricação. Isto vai contra a economia de escala e, efetivamente, o antagonismo segurança/custo das instalações é mais elevado no caso de usinas químico-nucleares, que em fábricas químicas clássicas.

5.4 - Funcionamento

5.4.1 - Introdução

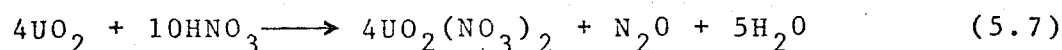
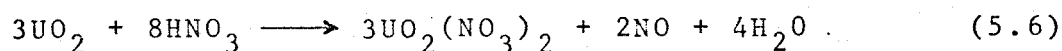
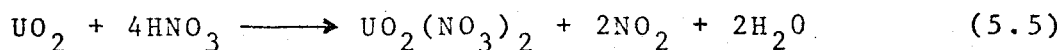
Diz Holmes (apud LONG⁴) que as opções para o projeto de um dissolvedor de combustível irradiado, são regidas pela natureza do combustível, pela determinação de se o combustível vai ser totalmente dissolvido, desencapado e dissolvido em estágios distintos, ou dissolvido da capa (que é deixada intacta) e pelo tipo de operação do dissolvedor.

Segundo JESSNITZER et alii¹³, a taxa de reação durante a dissolução de dióxido de urânio em ácido nítrico pode ser descrita pela equação:

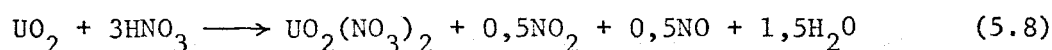
$$V(\text{milésimos de polegada/h}) = 11,2 \times (\underline{M} \text{ HNO}_3)^{1,2} \quad (5.4)$$

recomendando-se que a concentração inicial de ácido seja 7,5M e que esta não seja excedida, para evitar taxas de dissolução muito altas.

As reações durante a dissolução de dióxido de urânio em ácido nítrico, podem ser descritas pelas equações:



Considera-se que a equação (5.5) participa em 25% e a (5.6) em 75%, na dissolução completa. A (5.7) quase não tem participação prática e pode ser desprezada. Obtêm-se, em final, a equação média da reação total:



Esta reação é exotérmica: durante a dissolução de um mol de dióxido de urânio, 25 kcal são liberadas. Tomando por base a reação (5.8), adiciona-se um excesso de ácido de aproximadamente 100%, no início, para suprir a necessidade próxima ao final da dissolução (13).

5.4.2 - Carga e descarga

Para um equipamento projetado para um fluxo diário de 200 kg de dióxido de urânio, a experiência adquirida em testes mostrou que esta quantidade pode ser tratada em 13h, numa única carga do dissolvedor, segundo esquema (13):

Processo	Tempo requerido (min)
Carga de quatro "assemblies"	80
Corte e tempo morto	190
Dissolução (incluindo aquecimento e resfriamento)	450
Fluxo e transferência da solução	40
Mudança da cesta	30

Condições iniciais

Barras por "assembly"	31
Peso do combustível por barra	1,6 kg
Comprimento da barra	1,85 m
Comprimento dos pedaços, após o corte	5 cm
Tempo de corte	2,2 seg
Número de cargas de "assemblies"	4
Tempo morto para mudança de pedaços de combustível por "assembly"	5 seg

Usando-se material irradiado, é possível que o tempo de dissolução seja acrescido de ~10%, sendo então o tempo total de ~14h.

O ácido nítrico concentrado (13,6M, 62%, $d = 1,38 \text{ g/cm}^3$) é estocado num local especial, provido de um teto, fora da usina, na forma de recipientes de massa reduzida. Antes de cada operação é bombeado para o tanque coletor, com uma bomba portátil, e de onde o dissolvedor pode ser carregado.

A adição de água de diluição e para os fluxos é feita diretamente através de uma linha de água para o dissolvedor.

O vapor de aquecimento a 6 atm é suprido por um gerador de vapor fora da usina.

5.4.3 - Controle

Uma dissolução completa do dióxido de urânio pode ser obtida com ácido nítrico no processo, sendo as perdas menores que 0,1%.

O tempo de dissolução depende da concentração do ácido, isto é, com um acréscimo da concentração ácida na solução final, reduz-se o tempo de tratamento.

A velocidade da reação durante a dissolução pode ser aumentada por um aumento de temperatura.

A influência do comprimento dos pedaços de barra do combustível pode ser desprezada. Entretanto, a dissolução do dióxido de urânio do combustível em pedaços de barras é possível num período de tempo menor do que a dissolução da mesma quantidade do mesmo combustível na forma de pastilhas.

A regulação do sistema de aquecimento é simples: pode ser feita manualmente em usina piloto, observando-se porém a formação de condensado.

Uma boa circulação da solução no dissolvedor já tem lugar pela turbulência térmica durante o aquecimento do tanque cilíndrico do dissolvedor. A taxa de circulação pode ser aumentada por injeção de ar no próprio tanque.

A recombinação do ácido nítrico, a partir do óxido nítrico e do dióxido de nitrogênio, nos vasos de tratamento de gases é da ordem de 65-70%. Durante a ebulição da solução no dissolvedor, adicionam-se pequenas quantidades de ácido nítrico ao vapor, que enriquecem o condensado em ácido.

Experimentalmente, o urânio não foi detetado nos vapores. A quantidade de urânio encontrada no sobrenadante da coluna de lavagem foi formada como poeira durante o corte e veio através do sistema de tratamento de gases(13).

A observação analítica do processo de dissolução dá informação do curso da velocidade de reação com o tempo. A quantidade de urânio varia entre 0 e 2,3 mol/l e a concentração de ácido entre 1,6 e 7,7 mol/l. Consequentemente, procuram-se métodos analíticos convenientes para estes intervalos de concentração.

A gravimetria dá uma aproximação em torno de 0,5% para o urânio, é reprodutível, mas não determina a concentração do ácido e é muito demorado, para ser usada como análise de rotina. A determinação potenciométrica do ácido dá H^+ em soluções de nitrato de uranila, sendo um método analítico reprodutível, com resultados numa faixa de segurança 1%. A determinação potenciométrica simultânea do ácido e do urânio é um método simples e fornece resultados com eficiência 1%, sendo entretanto que maiores quantidades de ferro e cromo na solução falsificam as determinações. A determinação fotométrica do urânio também é reprodutível, com margem de erro 0,5%, recomendada especialmente para soluções com baixo teor de urânio.

5.4.4 - Amostragem

Durante a dissolução, amostras da solução do processo devem ser tomadas a certos intervalos de tempo, do dissolvedor e do condensado. Ambas devem ser analisadas quanto às quantidades de urânio e de ácido.

Não se faz análise direta dos gases residuais, visto que as quantidades de óxido nítrico e de dióxido de nitrogênio formadas podem ser calculadas a partir da determinação do ácido do condensado(13).

Dependendo do processo, se há um grande número de fatores requerendo estudo durante a operação da usina,

requer-se um sistema de amostragem bem planejado, com cuidada esquematização das amostras.

O funcionamento da usina é testado por amostras da alimentação aquosa, geralmente mais ativa e das correntes de produto. Se num dado processo as concentrações variam muito, é extremamente importante evitar contaminações entre as amostras, objeto muitas vezes de cuidadosas precauções.

A maioria das amostras são de pequeno volume e tomadas por um período de poucos minutos. Em alguns pontos, as amostras podem ser tomadas diretamente, mas na maioria dos casos, uma linha de amostragem de pequeno diâmetro interno é levada do ponto de amostragem a uma agulha hipodérmica, na qual pode ser prensado um frasco de vidro, tendo uma tampa de borracha. A amostra é então retirada por vácuo e a linha é desobstruída por ar sob pressão. No caso de amostras altamente radioativas, os recipientes são manuseados remotamente, atrás da blindagem de chumbo e as amostras são transportadas em vasos, também blindados com chumbo(39).

Depois dos estágios iniciais do processo, as impurezas em cada corrente tornam necessária a obtenção de volumes maiores para as amostras.

Os métodos analíticos convenientes para uso nas concentrações dos elementos em questão, nas soluções do processo, já foram citados no item anterior.

Quanto às amostras do condensado, deseja-se informação sobre o tempo e nível da velocidade de reação, sobre a quantidade de ácido nítrico recuperado do gás que vai para o respiradouro e sobre a presença de urânio e ácido ní

trico nos vapores. A determinação quantitativa do ácido nítrico não requer equipamento especial, constituindo-se numa titulação volumétrica simples, se a concentração do urânio for desprezível. A análise do urânio pode ser feita por fotometria (item anterior).

A segurança é reconhecida como de grande importância em todos os aspectos do processamento químico, em qualquer tecnologia. No caso de processo radioquímico, além da segurança química propriamente dita, feita por analistas, existe a segurança nuclear, ligada a controle de criticalidade, geralmente de responsabilidade do projetista e que supervisiona também os perigos da radiação, através da Física Sanitária.

Os processos típicos que envolvem segurança, dentro do reprocessamento de combustíveis, são a extração por solvente, a volatilização e a pirometalurgia. Os dois últimos, estando ainda em desenvolvimento, sem grandes usinas instaladas, são ainda relativamente pobres em dados para estatística de acidentes.

Na fase de dissolução, para o processo em si e para o tratamento de gases remanescentes, trabalha-se com os mesmos reagentes químicos que aparecem na extração por solvente. A tabela 6.1(40) apresenta alguns reagentes que são considerados irritantes e/ou tóxicos e as classes de reações

TABELA 6.1

REAGENTES A SEREM CONSIDERADOS PARA A SEGURANÇA
NO REPROCESSAMENTO

Reagentes irritantes e/ou tóxicos	<p>Ácidos (níttrico, clorídrico, fluorídrico, etc.)</p> <p>Bases (hidróxidos de sódio, de amônio, etc.)</p> <p>Orgânicos (hexona, FTB, querosene, etc.)</p> <p>Gases (dióxido de nitrogênio, flúor, ozona, monóxido de carbono, etc.)</p> <p>Metais, sais, etc.(mercúrio, etc.)</p>
Sistemas explosivos e/ou passíveis de incêndio	<p>Ácido níttrico - ácido nitroso - orgânicos</p> <p>Vapores orgânicos</p> <p>Hidrogênio - oxigênio(ou ar)</p> <p>Metal - oxigênio (ou ar)</p> <p>Metal - ácido</p>

químicas que podem levar a incêndios ou sistemas explosivos. Admite-se que os problemas de segurança associados aos extraentes (por exemplo, FTB) e aos dissolventes (ácido nítrico, por exemplo) devem ser considerados no projeto e na operação dos equipamentos, e cada um requer atenção especial.

Os tipos de problemas encontrados em processos de extração por solvente incluem:

- estocagem adequada, manuseio e trânsito dos reagentes do processo;

- ventilação, controle de incêndio e/ou em voltório em gás inerte de tanques e células contendo solventes orgânicos voláteis;

- controle das taxas de reação excessivas e evolução de hidrogênio em dissolvedores;

- projeto e operação seguros dos evaporadores, particularmente aqueles que trabalhem com soluções contendo solventes orgânicos dissolvidos ou entranhados.

Apesar de sistemas algo inseguros poderem ser contornados tecnicamente, operações mal feitas podem levar a acidentes de grandes proporções. A tabela 6.2(40) lista reações geralmente auto-catalizadas com ácido nítrico em sistema orgânico, que podem gerar incidentes, sob condições inadvertidas.

Para a discussão de problemas químicos associados a processos de separação radioquímicos, deve-se considerar quatro categorias, a saber:

- aparelhagem geral e área de operação

TABELA 6.2

SISTEMAS QUÍMICOS E LOCAIS ONDE PODEM OCORRER
INCIDENTES (*) NUMA USINA DE REPROCESSAMENTO

Ácido nítrico-ácido nítrico-hexona	Evaporador, tambor de refinado, recipiente de amostragem, coletor de resíduo, tanque de estocagem de ácido nítrico.
Ácido nítrico-ácido nítrico-dibutilcarbitol	Tambor e bomba de refinado, tanque de alimentação, frascos de polietileno
Ácido nítrico-ácido nítrico-éter dietílico	Tanque de produto, tanque de estocagem de ácido nítrico, colunas (durante recuperação de ácido nítrico)
Ácido nítrico-ácido nítrico-FTB-querosene	
Ácido nítrico-ácido nítrico-nitrato de amônio-orgânicos	Evaporador

(*) Fumigação, incêndio, ou explosões

ção

- dissolvedores e ajustamentos de alimenta
- extrações e separações
- operações auxiliares

A aparelhagem geral do processamento radioquímico deve ser provida de instalações de segurança do mesmo tipo que as usinas convencionais, tais como descarga controlada dos efluentes para as redondezas, respiradouros para as edificações e para o equipamento de limpeza, pessoal especializado para a proteção, instalações médicas, etc. Mais do que isso, as células críticas com controle remoto e vasos envolvendo reagentes inorgânicos explosivos, ou vapores orgânicos são projetados para resistir às pressões resultantes de operações anormais ou condições de transitórios (evitando a entrada de ar) e com respiradouros nas saídas de gases, equipados adequadamente para o caso de cargas de emergência. Os gases do processo, por exemplo os nitrogenosos e os ácidos halogênicos provenientes do dissolvedor, são esgotados e condensados para minimizar os gases prejudiciais na alimentação do sistema de exaustão. O concreto, aço, ou chumbo da blindagem que serve para proteção à radiação em áreas críticas, são geralmente eficazes contra as perdas, ou danos de prováveis explosões. Grandes volumes de ácidos fortes, tais como o ácido nítrico, ou mistura de ácidos, devem ser isolados do sistema principal, por estocagem em local distinto. Já houve ocasiões em que acidentes menores foram o resultante de misturas inadvertidas, produzindo reações de nitração, em que a fumaça consequente não pôde ser tratada pelos sistemas de ventilação ou de controle de vapor (40).

As técnicas químicas e físicas necessárias para "abrir" o elemento combustível sólido e as separações e extrações geralmente requerem ações altamente enérgicas. Ape

ar de obedecer a variações em tratamento metalúrgico dos componentes do combustível nuclear, a preparação das alimentações pode ser considerada como das mais perigosas operações dentro do processo. A dissolução em soluções aquosas ácidas, apesar de levada a efeito em temperaturas relativamente baixas, envolve reações que podem ser causadas inadvertidamente por uma série de meios.

O ácido nítrico, no intervalo de concentrações 4 a 13M, com ou sem flúor ou mercúrio como catalizador, é o sistema aquoso geralmente empregado. As reações com metais como o urânio, tório, alumínio, zircônio, etc. ocorrem em várias taxas, geralmente controláveis pela concentração do ácido dissolvente, pela taxa da sua adição, pela concentração do catalizador, pela superfície exposta do metal, etc. Parte do volume do recipiente da dissolução em batelada é reservada à formação de espumas e os dissolvedores contínuos têm provisões semelhantes, pois a redução do ácido nítrico produz nitrogênio e seus óxidos, além de pequenas quantidades de hidrogênio.

Todos os processos de extração e separação no reprocessamento podem ser classificados em volatilização, métodos pirometalúrgicos e extração por solventes. A técnica de volatilização em maior desenvolvimento é a fusão de fluoreto de urânio para recuperação. Aqui emprega-se flúor em excesso para oxidar o tetrafluoreto a hexafluoreto e deve-se tomar precauções na estocagem deste halogênio e seu manuseio pelo pessoal. Os propósitos pirometalúrgicos envolvem alta temperatura para escorificação, além de empregarem mercúrio metálico em uma fase, elemento de toxidez conhecida. A extração por solventes, método mais empregado no reprocessamento, requer o uso de reagentes orgânicos, caracterizados por suas propriedades de inflamabilidade, toxidez e reatividade química.

Nos processos de extração por solventes, uma das mais importantes operações auxiliares é a evaporação, por três vezes: a inter-cíclica, a do produto e a do resíduo. O primeiro perigo é que a maioria das alimentações aquosas dos evaporadores contém frações solúveis do extraente orgânico, que se não esgotados previamente, podem ser parcialmente decompostos e se acumularem dentro do equipamento, na forma de óleos ou alcatrão. É também possível (em operação simultânea de coluna ou separadores de fase), carregar-se o evaporador acidentalmente com volumes significativos do extraente. Em temperaturas de evaporação e nas concentrações de ácido nítrico e nitratos presentes, é possível que se formem nitratos com constituintes orgânicos, criando certos produtos instáveis, capazes de iniciar deflagrações ou detonações de materiais nítricos. Em menor escala, GRESKY⁴⁰ cita, por exemplo, que já houve acidente com uma bomba de refinado, quando sua válvula de saída foi fechada, selando solução aquosa-orgânica em seu interior. Houve uma decomposição gradual do constituinte orgânico da solução, que causou uma explosão. Nas colunas de sílica-gel, requeridas para remoção dos contaminantes aromáticos, no tratamento de correntes orgânicas, podem-se gerar cargas estáticas, por carregamento impróprio ou na preparação da sílica-gel na coluna, havendo ignição dos vapores orgânicos e criando-se fluxos que podem causar incêndios e/ou explosão.

Apesar desta discussão não chegar a cobrir todas as fontes potenciais de perigos em processos radioquímicos, nota-se que vários tipos de problemas de segurança, face ao projeto, construção e operação de uma usina, resultam de uma combinação de condições químicas não comuns e má operação, o que indica a grande necessidade de um treinamento consciencioso e de constante vigilância por parte do pessoal encarregado da operação.

CAPÍTULO VII

ANTEPROJETO

2,3 e 3,4% em peso, dependendo da região e enriquecimento de Zircaloy-4(*). A queima de combustível no primeiro ciclo é de 12 400 MWd/MtU e do primeiro núcleo é 24 000 MWd/MtU. O enriquecimento médio do combustível novo é 2,9% em peso. Tomou-se a taxa de irradiação 31 000 MWd/t, para que fossem utilizados os dados de entrada para o programa desenvolvido na ASPED da CNEN. Consideraram-se, então, as porcentagens de 98,7 em urânio, 0,64 em plutônio físsil (todo na forma de Pu^{239}) e 0,66 em produtos de fissão e elementos pesados(43,44).

Nos cálculos para teste de alcance de criticidade no reator químico tomou-se como material a ser dissolvido, o combustível novo, para suprir o caso em que fosse necessário tratar um elemento que tenha-se rompido, antes do momento de sua retirada. De toda forma, procurou-se trabalhar a favor de segurança.

A fase de dissolução, no reprocessamento, é realmente um pouco mais complexa do que aparenta, uma vez considerados todos os problemas correlatos, como recombinação de gases para formação de ácido nítrico, recirculação deste, tratamento de gases residuais, equipamento auxiliar para bombeamento, entrada e saída de material e descarga de gases radioativos no ambiente. Um diagrama do equipamento para dissolução de dióxido de urânio é apresentado na figura 7.1 (13), que tem os equipamentos descritos pela tabela 7.1 e os instrumentos de medidas pela tabela 7.2.

(*) - Ao fim deste estudo, o reator de Angra, projetado anteriormente para 3 regiões, com os enriquecimentos entre os limites citados, passou para 4 regiões, com enriquecimento entre 1,8 e 3,2% em peso (média 2,5).

.1 - Introdução

Com a entrada em funcionamento, em 1977, da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (Angra dos Reis), com capacidade de 630MWe, prevê-se uma necessidade em reprocessamento de 35 t/ano, em 1985. Está indicado no Programa e Referência da CBTN para 1974 o início de operação da usina de reprocessamento, em 1986, com a capacidade de 300 t/ano, esperando-se que esta escala seja permissível, em termos econômicos(41).

O presente estudo é feito para uma usina de capacidade 200 kg U/dia, que necessitará um investimento ainda alto, como o exigido pela usina de Karlsruhe (Guthrie, apud BARENDREGT⁴²).

O combustível a ser usado no reator de Angra é dióxido de urânio sinterizado, com enriquecimento entre

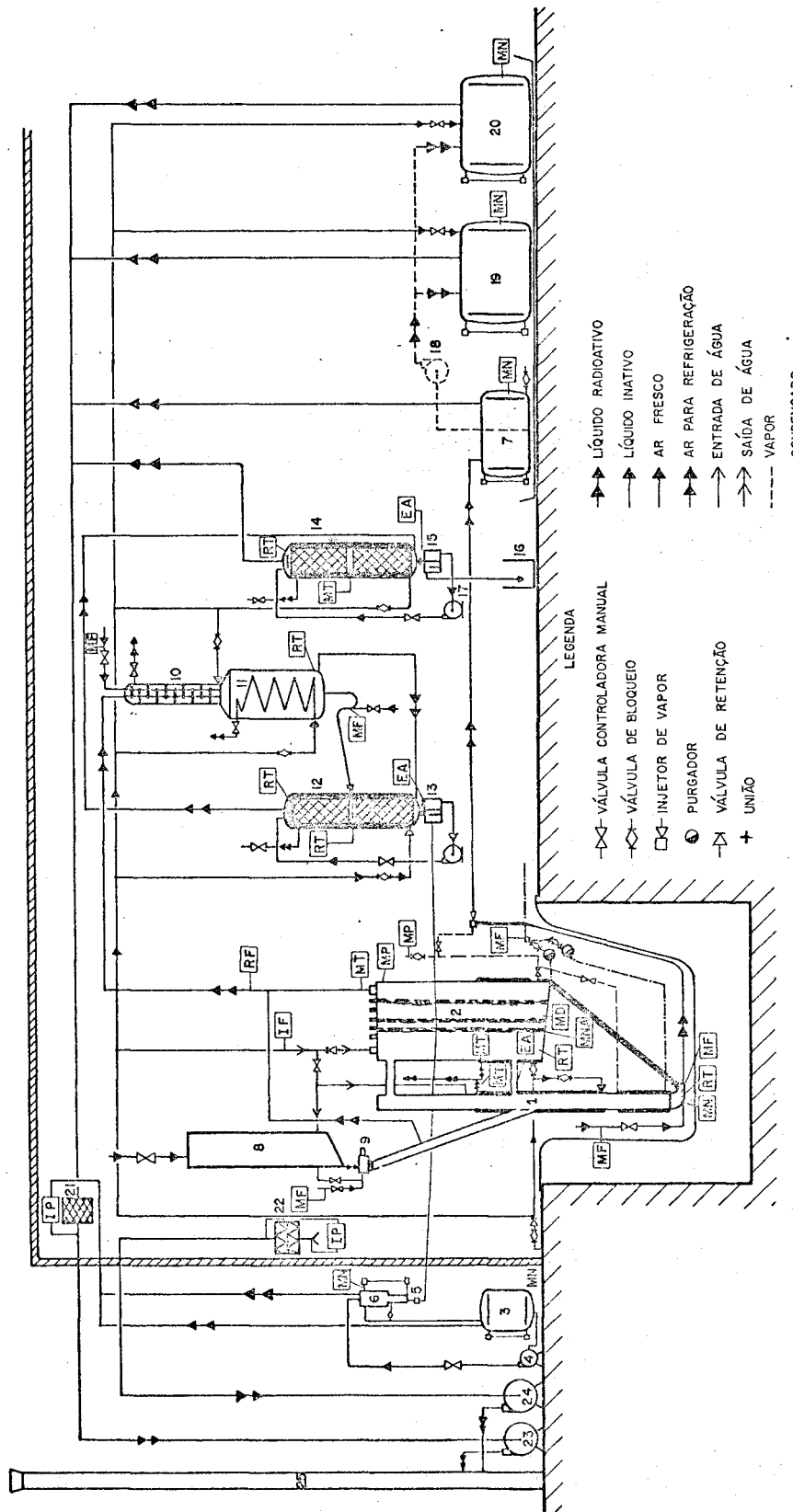


FIGURA 7.1

Equipamento para dissolução de dióxido de urânio

TABELA 7.1

LEGENDA DA FIGURA 7.1

- 1 - Tanque cilíndrico do dissolvedor
- 2 - Tanque de reciclagem do dissolvedor
- 3 - Reservatório de ácido nítrico concentrado
- 4 - Bomba para ácido nítrico concentrado
- 5 - Tanque volumétrico e regulador de ácido nítrico concentrado
- 6 - Tanque coletor de ácido nítrico concentrado
- 7 - Tanque de estocagem de nitrato de uranila
- 8 - Reservatório de combustível em barras
- 9 - Cortador de combustível
- 10 - Condensador de refluxo para gases da dissolução
- 11 - Tanque de oxidação de óxido nítrico
- 12 - Lavador
- 13 - Tanque para coleta de ácido nítrico
- 14 - Lavador alcalino
- 15 - Tanque para coleta de nitrato de sódio
- 16 - Tanque de estocagem de nitrato de sódio
- 17 - Bomba para nitrato de sódio
- 18 - Bomba portátil para transferência de nitrato de uranila
- 19,20 - Tanques de estocagem de nitrato de uranila
- 21 - Filtro absoluto (respiradouro do equipamento)
- 22 - Filtro absoluto (respiradouro ambiental)
- 23,24 - Exaustor (respiradouro ambiental)
- 25 - Chaminé

TABELA 7.2

CONVENÇÃO PARA OS INSTRUMENTOS DE MEDIDAS DO EQUIPAMENTO PARA DISSOLUÇÃO DE DIÓXIDO DE URÂNIO

EA	-	equipamento de amostragem
IF	-	integrador de fluxo
IP	-	indicador de pressão diferencial
MD	-	medidor de densidade
MF	-	medidor de fluxo
MN	-	medidor de nível
MNA	-	medidor de nível com alarme
MP	-	medidor de pressão
MT	-	medidor de temperatura
RF	-	regulador de fluxo
RT	-	regulador de temperatura

7.2 - Funcional

As características do elemento combustível a ser tratado já foram citadas. Para o caso em questão, o combustível será dissolvido da capa, que permanece inalterada, pois ela, para ser dissolvida, junto com o combustível, introduziria elementos estranhos na solução-produto, uma vez que ela é de composição completamente diferente da dele. Para desencapamento e dissolução, em dois estágios distintos, a quantidade de rejeito radioativo seria muito grande. A opção é válida, pois o dióxido de urânio é totalmente dissolvido pelo ácido nítrico, no qual a capa de Zircaloy é completamente insolúvel.

Quanto ao tipo de operação do dissolvedor, será em batelada, para descarregamento das capas acumuladas, com recirculação. Ademais, efetuando-se os cálculos com a fórmula (5.4), encontra-se uma velocidade da ordem de $50 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, o que é uma alta taxa de dissolução, con -

firmando-se a escolha deste tipo de operação.

As barras de combustível usadas no reator de Ingra contêm 2498g de dióxido de urânio cada, com aproximadamente 3,5m de comprimento, serão cortadas, para o processo, em pedaços entre 25-50mm. O combustível, então, com as extremidades cortadas, será exposto ao ácido nítrico fervente, para dissolução. A solução-produto será ácido nítrico e solução do combustível, sendo os pedaços de capa lixiviados, reíduo sólido.

Considera-se que a solução-produto, após um simples ajustamento, possa ser alimentação para o primeiro estágio de extração por solvente, com 0,95M em urânio e 3M em ácido nítrico. Uma redução na concentração H^+ desta alimentação, favorece a remoção dos produtos de fissão zircônio e nióbio (H^+ em torno de 1M).

A capacidade do dissolvedor é 200 kg U/dia , em duas cargas de 100 kg cada, sendo o período de tratamento estimado em cinco horas, sem incluir o aquecimento, resfriamento e descarga.

A figura 7.2 mostra o dissolvedor deste estudo. O equipamento obedece à tabela 7.1 e os instrumentos de medidas têm sua convenção na tabela 7.2. O reator químico é dividido em duas partes, um tubo cilíndrico e um tanque estreito de reciclagem, por segurança de geometria, em termos de criticalidade. As conexões existentes entre o cilindro e a placa são um ladrão para o líquido, um tubo para exaustão de gases, nos topos dos vasos e um tubo de recirculação, ligando as bases dos recipientes. Os dois reservatórios são providos de trocadores de calor. Há uma cesta perfurada ajustada nas dimensões interiores da parte cilíndrica, suportada

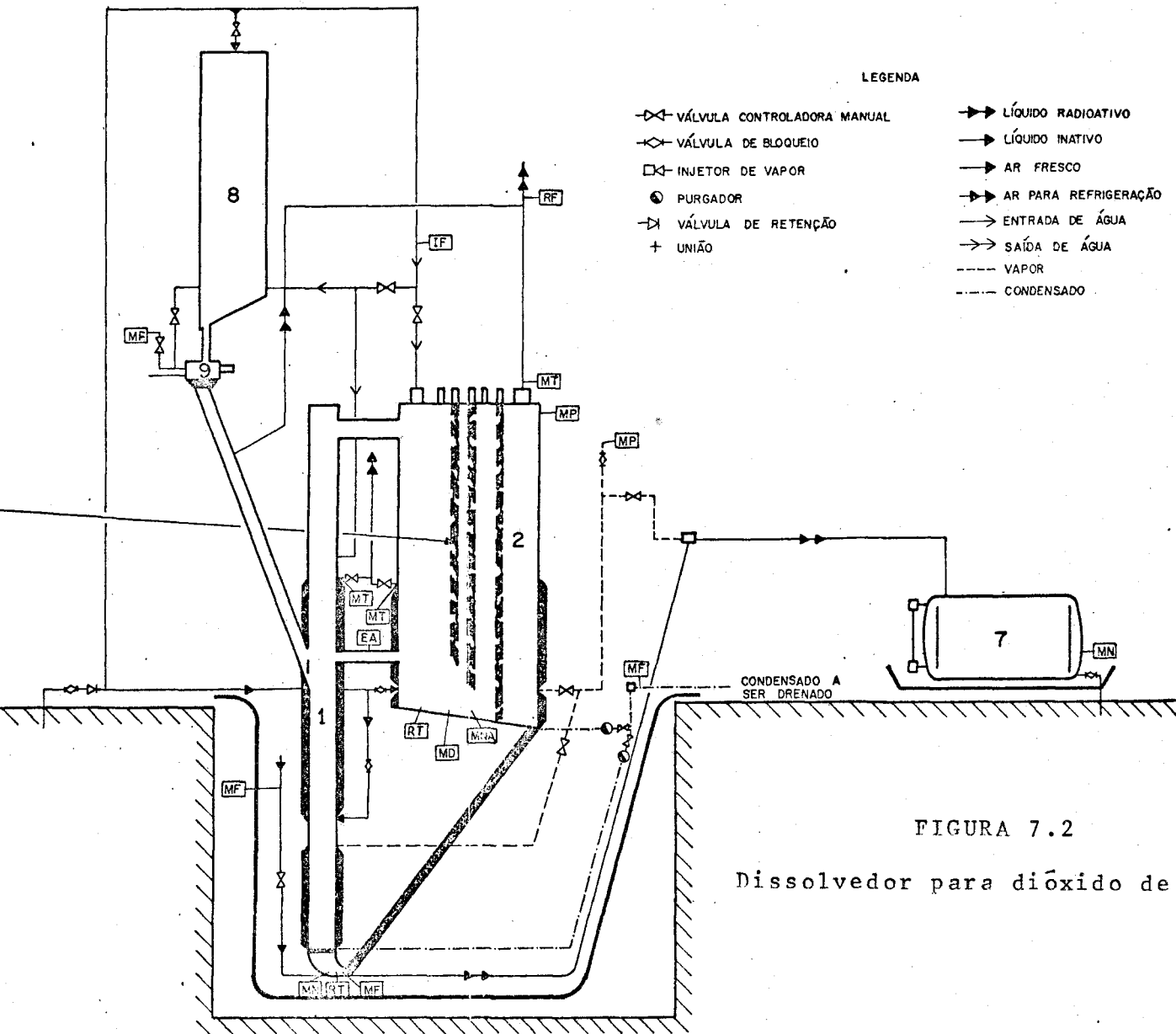


FIGURA 7.2
Dissolvedor para dióxido de urânio

por um mecanismo de garras, que é extraída mecanicamente, para descarregar as capas acumuladas, ao final da dissolução.

Locado diametralmente oposto, em relação ao tanque de reciclagem, está o cortador de elementos combustíveis. A abertura da cesta está logo abaixo do tubo de conexão entre a parte cilíndrica e o cortador, estando seu fundo ajustado por suportes sobre a base daquela.

Depois de inserir a cesta vazia no cilindro, alimenta-se o tanque de reciclagem com quantidade medida de água. Corta-se um conjunto de elementos combustíveis no cortador e os pedaços caem na cesta, até atingir a carga de 100kg.

Adiciona-se ácido nítrico concentrado (13,6M) no tanque de reciclagem, através de um recipiente volumétrico, que é alimentado por um reservatório de ácido. Com a água já estocada no tanque, obtém-se HNO_3 7,5M.

Injeta-se ar na base do cilindro, forçando uma circulação do ácido na direção cilindro-ladrão-tanque-cilindro. O volume de ar é medido e a circulação é regulada (esta circulação é sempre necessária, para prevenir o depauperamento de ácido na parte cilíndrica).

A ebulição do reagente é obtida, por injeção de vapor, controlada por duas válvulas de entrada, nos trocadores de calor das partes inferiores do cilindro e do tanque. O condensado é drenado para fora, medido por um dispositivo próprio.

Os gases nitrogenosos formados durante a dissolução escapam do cilindro para o tanque de reciclagem, sen

do que o espaço livre sobre o nível do líquido serve para coletar e desmanchar a espuma. Os gases nitrogenosos, o ar injetado e o vapor de água evoluído são conduzidos do topo do tanque de reciclagem para a parte de tratamento de gases remanescentes.

O resfriamento se faz por trocadores de calor, injetando-se água de resfriamento.

Depois de completa a dissolução (densidade da solução constante, durante 60 min), o produto final - nitrato de uranila - é enviado da base do cilindro para um tanque de estocagem, através de um injetor de vapor.

Lava-se a parte cilíndrica com água e esta vai ao mesmo tanque da solução de nitrato de uranila. Depois do dissolvedor lavado, a cesta é extraída e levada para um sistema de descarga. Os pedaços de capa vazios são testados para resíduos não dissolvidos do combustível e estocados num recipiente de resíduos, de onde partirão para tratamento conveniente.

As camisas dos trocadores de calor do cilindro e do tanque do dissolvedor são revestidas externamente de aço-carbono (as mudanças na estrutura do aço inoxidável na área de soldagem com aço-carbono podem ser desprezadas, pelo menos no período de experiências). A pressão máxima do vapor nos trocadores de calor não deve exceder 6 atm.

Com base na figura 7.2 e obedecendo à convenção da tabela 7.2, relacionam-se, a seguir, os equipamentos auxiliares para o dissolvedor.

INSTRUMENTOS DE MEDIDAS

- IF - medida da água de alimentação para o tanque de reciclagem
- MF - medida do condensado drenado dos trocadores de calor
- MP - medida da pressão do vapor dos trocadores de calor
- MF - medida do volume de ar injetado para circulação
- MF - medida da circulação do ar na base do tanque cilíndrico
- RF - medida dos gases nitrogenosos, ar injetado e vapor d'água, saindo do tanque de reciclagem
- MF - medida do ar de alimentação no cortador
- MT - medida da temperatura da água de resfriamento no trocador de calor do tanque de reciclagem
- RT - medida da temperatura na base do tanque cilíndrico
- RT - medida da temperatura no fundo do tanque de reciclagem
- MNA - medida de nível com alarme, no fundo do tanque de reciclagem
- MN - medida de nível na base do tanque cilíndrico
- MD - medida de densidade no tanque de reciclagem
- MT - medida da temperatura da água de resfriamento no trocador de calor do tanque cilíndrico
- MP - medida de subpressões no tanque de reciclagem
- EA - amostragem no ladrão de líquido entre os tanques cilíndrico e de reciclagem
- MT - medida da temperatura ambiente próximo do dissolvedor
- MN - medida de nível para o tanque de estocagem

V Á L V U L A S

- 2 para entrada de vapor (uma para o tanque cilíndrico, outra para o de reciclagem)
- 1 para entrada de ar circulante
- 2 para entrada de água de resfriamento (uma para o tanque cilíndrico, outra para o de reciclagem)
- 1 para entrada de água de alimentação
- 1 para entrada de solução-produto no tanque de estocagem
- 1 para saída de solução-produto do tanque de estocagem
- 1 para saída de gases do tanque de estocagem para o respiradouro

B O M B A S

- 1 para circulação de HNO_3 13,6M
- 1 para circulação de nitrato de uranila para o tanque de estocagem

OUTROS EQUIPAMENTOS

- 1 injetor de vapor, para retirada da solução-produto do tanque cilíndrico
- 1 nebulizador para entrada de HNO_3 13,6M no tanque de reciclagem
- 2 drenadores de condensado (para os trocadores de calor dos tanques cilíndrico e de reciclagem)
- 1 exaustor para os gases do dissolvedor
- 2 cubas para fugas de líquido (uma para o dissolvedor, outra para o tanque de estocagem)

R E S E R V A T Ó R I O S

- 1 reservatório de combustível em barras
- 1 reservatório de ácido nítrico concentrado
- 1 tanque volumétrico e regulador de ácido nítrico concentra-
do
- 1 tanque coletor de ácido nítrico concentrado
- 1 tanque de estocagem de nitrato de urânio
- 1 recipiente para estocagem de resíduos

7.3 - Escolha do material

Com base em taxas de corrosão, os aços inoxidáveis não são geralmente muito resistentes aos ácidos sulfúrico e clorídrico, isto é, ácidos fortes e não oxidantes. Por outro lado, estes aços têm resistência consideravelmente maior ao ácido nítrico, que é oxidante e tem forte efeito de passivação(45).

As condições específicas de operação no dissolvedor químico são: ácido nítrico na concentração 7,5M (o que corresponde a 38,2% em peso, por gráfico molaridade x % HNO_3 , segundo dados de 46), temperaturas de ebulição que é $110,1^\circ\text{C}$, por gráfico concentração de ácido nítrico em peso no líquido x temperatura de ebulição, a 760mm de Hg, segundo dados de Mme. POTIER em (47) e $111,7^\circ\text{C}$, por gráfico da influência do título sobre a temperatura de ebulição, no ácido nítrico a 760mm de Hg, segundo dados de CREIGHTON & GITHENS em (47) - tomar-se-ia por média 111°C .

A escolha inicial recairia num aço inoxidável tipo austenítico, pelas vantagens já caracterizadas anteriormente. Destes, para HNO_3 40% em peso, em ebulição (112°C), transcreve-se uma tabela de susceptibilidade à corrosão, sendo que os valores dados devem ser considerados apenas como guia geral, isto é, a menos de fatores muito variáveis, tais como pequenas modificações em temperatura e pureza dos agentes, que afetam a resistência à corrosão. A tabela 7.3(45) descreve o significado do grau de susceptibilidade à corrosão, que será apresentado. Desta forma, a designação 0 não implica em que o aço seja totalmente resistente ao agente em questão, sob todas as condições. A tabela 7.4(45) relaciona, para as condições de operação do dissolvedor, a resistência à corrosão dos diversos aços, com a designação dos tipos Sandvik. A tabela 7.5(34,45) mostra a equivalência entre os aços tipos Sandvik - AISI, com as composições respectivas.

Pelas observações de SEEFELDT³³, pouco antes citadas e considerando a experiência de JESSNITZER et alii¹³ com a usina de reprocessamento de Karlsruhe (WAK) onde se usa como material de construção para dissolvedores, os aços inoxidáveis AISI 304L ou 321, cujas composições estão na tabela 7.6(34), opta-se definitivamente pelo tipo austenítico 304L.

T A B E L A 7.3

SIGNIFICADO DO GRAU DE SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO

Grau de susceptibilidade à corrosão	0	1	2
Perda em peso	$<0,1 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ou $<0,11 \text{ mm/ano}$	$0,1 \text{ a } 1,0 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, ou $0,11 \text{ a } 1,1 \text{ mm/ano}$	$>1,0 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, ou $1,1 \text{ mm/ano}$
Capacidade de trabalho do material	Resistente	Ataque em alguma extensão. Material aplicável em alguns casos	Forte ataque. O material não deve ser usado.

T A B E L A 7.4

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DIVERSOS AÇOS, COM A DESIGNAÇÃO DOS TIPOS SANDVIK

Agente, concentração, densidade	Temperatura	S A N D V I K							
		2C27	7C27-Mo2	2C34	5R10	6R55	5R60	6R64	10RE21
Ácido nítrico, 40%, 1,25	112°C	2	--	1	0	0	0	0	0

T A B E L A 7.5

EQUIVALÊNCIA ENTRE OS AÇOS TIPOS SANDVIK - AISI, COM AS COMPOSIÇÕES RESPECTIVAS

Tipo Sandvik	C o m p o s i ç ã o							
Equivalência AISI	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S
2C27	≤0,10	0,3	0,3	13,5	-	-	-	-
410	0,15(max)	1,00(max)	1,00(max)	11,50/13,50	-	-	0,040(max)	0,030(max)
7C27Mo2	0,35	0,3	0,3	13,5	-	1,3	-	-
4N2C34	0,20	0,3	0,5	16,6	2,2	-	-	-
431	0,20(max)	1,00(max)	1,00(max)	15,00/17,00	1,25/2,50	-	0,040(max)	0,030(max)
2C34	0,12	0,3	0,3	17,2	-	-	-	-
430	0,12(max)	-	1,00(max)	14,00/18,00	-	-	0,040(max)	0,030(max)
5R10	≤0,06	0,45	0,45	18,5	8,7 (barra) 9,3 (tubo)	-	-	-
304	0,08(max)	1,00(max)	2,00(max)	18,00/20,00	8,00/12,00	-	0,045(max)	0,030(max)
304L	0,03(max)	1,00(max)	2,00(max)	18,00/20,00	8,00/12,00	-	0,045(max)	0,030(max)
5R60	≤0,06	0,6	1,7	17,5	12,6(barra) 13,5 (tubo)	2,8	-	-
316	0,08(max)	1,00(max)	2,00(max)	16,00/18,00	10,00/14,00	2,00/3,00	0,045(max)	0,030(max)
10RE21	0,08	0,45	0,45	26,3	5	1,5	-	-
5R10	≤0,06	0,45	0,45	18,5	8,7(barra) 9,3(tubo)	-	-	-
304L	0,03(max)	1,00(max)	2,00(max)	18,00/20,00	8,00/12,00	-	0,045(max)	0,030(max)

T A B E L A 7.6

COMPOSIÇÕES DOS AÇOS AISI TIPOS 304L e 321

AÇO AISI	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Ti
304L	0,03 (max)	2,00 (max)	0,045 (max)	0,030 (max)	1,00 (max)	18,00/20,00	8,00/11,00	
321	0,08 (max)	2,00 (max)	0,045 (max)	0,030 (max)	1,00 (max)	17,00/19,00	9,00/12,00	S x C (min)

Especificando por partes, o dissolvedor (tanques cilíndrico e de reciclagem) será construído em aço AISI tipo 304L, em chapas de aproximadamente 4mm de espessura. As canalizações serão em aço-carbono, assim como as válvulas. A cesta do tanque cilíndrico do dissolvedor será em aço 304L. Os trocadores de calor serão em aço superior (na parte que não está em contacto com o ácido) revestido de aço-carbono. Os reservatórios são do mesmo material do dissolvedor e as cubas, para evitar as fugas de líquido, serão em concreto impermeabilizado, ou talvez, "fiberglass" ou polietileno.

7.4 - Dimensionamento

O material de construção do dissolvedor é aço inoxidável 304L (item 7.3), em folhas com espessura aproximada de 4mm. O diâmetro interno da parte cilíndrica é de 22,9cm (9 polegadas), correspondendo a combustível heterogêneo encapado, em solução aquosa, com reflexão completa em altura infinita, conforme figura 7.3(48) e altura 4,7m(13). Para o tanque de reciclagem, considera-se uma distribuição homogênea do combustível. A largura interior da placa com um plano infinitamente ampliado é de 16,5cm (6,5 polegadas), conforme tabela 7.7 (Henry apud STOLLER & RICHARDS⁴⁹).

A cesta de combustível é inserida na metade inferior da parte cilíndrica do dissolvedor. Esta cesta é uma camisa perfurada, com furos de diâmetro em torno de 5mm e o fundo como uma peneira, com fio de 0,5mm de diâmetro e o diâmetro dos furos aproximadamente 0,75mm. O diâmetro exterior da cesta é 20,6cm, tal que durante o seu movimento ver-

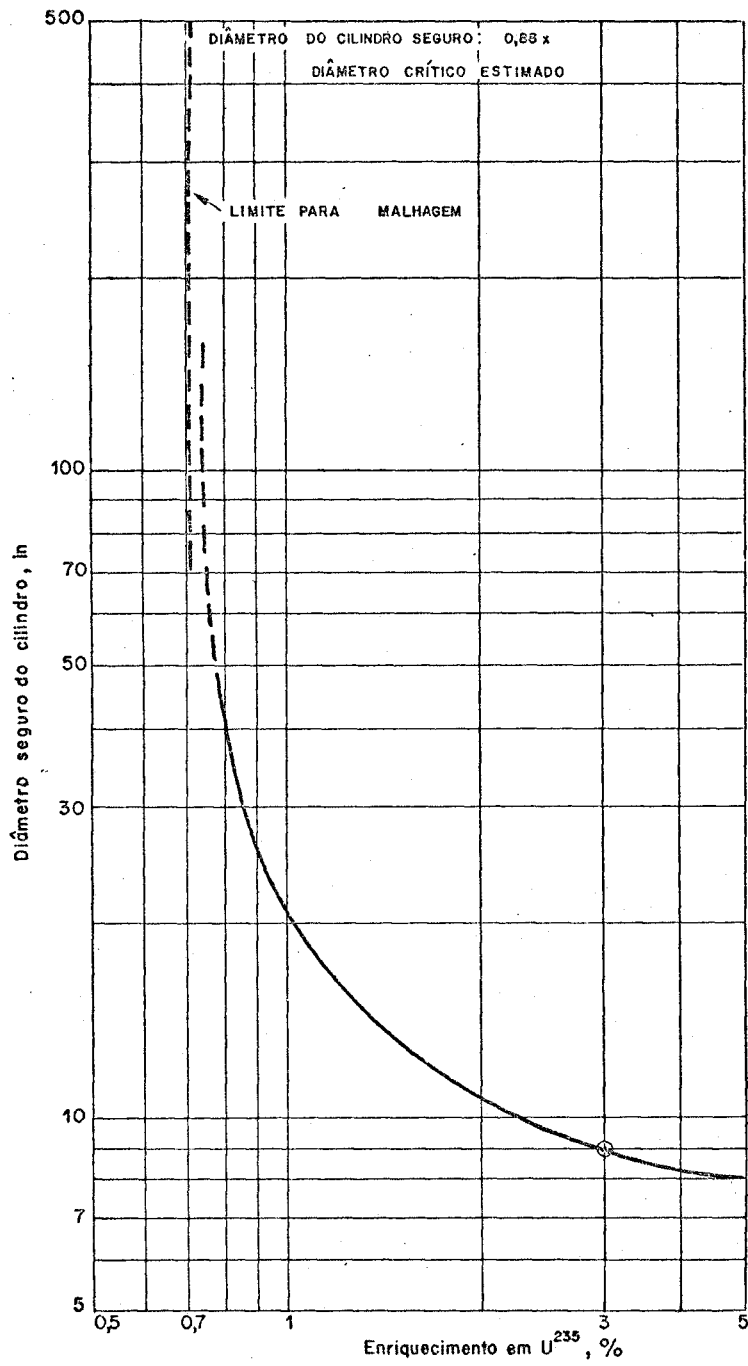


FIGURA 7.3

DIÂMETROS SEGUROS PARA CILINDROS INFINITOS COM REFLEXÃO COMPLETA, PARA BARRAS DE URÂNIO EM ÁGUA LEVE.

T A B E L A 7.7

LIMITES SEGUROS PARA SISTEMAS INDIVIDUAIS DE SOLUÇÕES HOMOGÊNEAS DE U^{235} ,
PARA VÁRIAS COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS (*).

Arranjo de U^{235} % em peso U^{235}	Volume		Diâmetro do cilindro infinito (in)	Espessura da placa infinita(in)	Massa kg de U^{235}
	Litros	Galões			
90	4,8	1,16	5,0	1,5	0,350
75	5,0	1,32	5,2	1,6	0,360
50	6,0	1,58	5,7	1,9	0,390
40	6,7	1,77	6,0	2,0	410
30	7,7	2,03	6,3	2,2	440
20	9,5	2,50	6,9	2,7	480
15	11,0	2,90	7,4	3,1	520
12	12,5	3,30	7,8	3,4	583
10	14,0	3,69	8,2	3,6	600
8,0	16,0	4,22	8,7	3,9	650
6,0	20,5	5,41	9,6	4,5	710
5,0	27,0	7,13	10,25	5,0	800
4,0	33,8	8,92	11,2	5,5	930
3,5	40,0	10,6	12,0	6,0	1,04
3,0	49,2	13,0	12,8	6,5	1,20
2,5	64,6	17,1	14,0	7,1	1,47
2,0	95,1	25,1	16,0	8,7	2,0
1,75	126	33,3	17,6	9,6	2,56
1,5	186	49,1	20,0	11,0	3,6
1,25	308	81,3	24,0	13,5	6,67
1,0	731	193	33,0	19,5	22,7
0,8	3917	1040	58,0	36,0	36,0
0,72	∞	∞	∞	∞	∞

(*) esta tabela não deve ser usada, quando puder ocorrer heterogeneidade no material.

tical, uma coroa média de 1,2 cm permanece livre dentro do cilindro. Para prevenir a queda de partículas maiores de sólido dentro desta coroa, vindos do tubo de conexão do cortador, solda-se um anel enviezado na parte cilíndrica do dissolvedor, tal que sobre uma coroa de somente uns 2 mm.

Fazem-se considerações sobre o dimensionamento de aparelhagem, quanto aos problemas de criticalidade, no Apêndice.

C A P Í T U L O V I I I

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Intentou-se um projeto específico dentro do reprocessamento. Naturalmente, dificuldades surgiram e, perante a grande massa de informações de que se tinha necessidade em cada etapa, restringiu-se a própria idéia inicial do trabalho, que além do dimensionamento do dissolvedor para combustível enriquecido a 3%, conteria uma parametrização de 1 a 5%, para permitir pequenas extrapolações.

As informações e experiências da usina de reprocessamento de Karlsruhe, muitas vezes tomadas como base, foram muito importantes, pois o projeto da WAK é novo, a operação tendo-se iniciado em 1971, com capacidade de 40 t/ano, para combustíveis óxidos dos reatores a água, com enriquecimento até 3% em U^{235} . O objetivo desta usina é a obtenção de experiência técnica, para extrapolação em futuras grandes usinas.

A dissolução eletrolítica e o processo Purrex são dois assuntos importantes, que poderiam ter sido mais discutidos, se não houvesse contingência de espaço. O

primeiro, ainda que em fase de aperfeiçoamento, é uma grande esperança de simplificação, principalmente para combustíveis cuja dissolução química não se ajusta bem à química dos nitratos. O segundo, comprovadamente o processo de maior uso, após o desenvolvimento da energia nuclear para fins pacíficos, pois origina menores volumes de resíduos e proporciona menores custos operacionais que os outros métodos de extração.

A economia dentro da fase de dissolução é um aspecto específico a ser explorado. Pitkin (apud REPARATION for fuel processing⁵⁰) estima o custo de instalação do método de corte - lixiviação em US\$600.000. Neste trabalho não se aborda este item, pois as informações sobre custos geralmente abrangem toda a usina e não cada uma das fases do reprocessamento.

A escolha do dissolvedor químico, em contraposição ao eletrolítico, se afigurou proveitosa, para a hipótese de construção de um protótipo, principalmente a menor prazo, pois a técnica eletrolítica requer maior elaboração para se resolverem alguns problemas especiais de engenharia.

A fase de dissolução, no reprocessamento, engloba equipamentos para recombinação dos gases na formação de ácido nítrico, para tratamento de gases residuais e para

etapas auxiliares, como bombeamento, entrada e saída de material e descarga de gases radioativos no ambiente.

Nas dissoluções nítricas, usa-se oxidar o óxido nítrico para dióxido de nitrogênio, formando-se a partir deste o ácido nítrico. Viu-se no ítem 7.2 que os gases nitrogenosos formados durante a dissolução escapam do cilindro para o tanque de reciclagem e do topo deste, junto com o ar injetado para circulação e com o vapor d'água envolvido, e são conduzidos para a parte superior de um condensador de refluxo. Neste, deposita-se o vapor d'água e a corrente flui para um tanque de oxidação, provido de serpentinas de resfriamento, uma vez que as reações de oxidação do óxido nítrico e de formação do ácido nítrico, são exotérmicas. A seguir, todos os gases nitrogenosos são depurados, numa outra coluna, em contracorrente com o condensado formado anteriormente. Então, o produto obtido contém ácido nítrico recuperado, que volta para o tanque de reciclagem.

Os gases nitrogenosos residuais da etapa anterior são conduzidos para uma outra coluna, onde são depurados em contracorrente com solução diluída de hidróxido de sódio, formando-se uma solução fraca de nitrato de sódio. Esta coluna também tem serpentinas de resfriamento, para remover o calor da reação. Os gases ainda remanescentes passam por um filtro de gases residuais, depois por um insuflador e daí para a chaminé de gases residuais. A inclusão da coluna de lavagem alcalina tem por objetivo principal, satisfazer os requisitos oficiais, para que a concentração máxima permitível dos gases nitrogenosos residuais, através da chaminé, não seja ultrapassada.

Como se vê, as etapas de recombinação de gases para formação de ácido nítrico e de tratamentos de gases residuais requereriam observações demoradas, para efei-

to de projeto de equipamento, ainda que quase somente ligado à química convencional. A parte de equipamento auxiliar para estas etapas e ainda a preparação para descarga de gases radioativos ainda aumentaria as considerações a serem feitas. Decidiu-se, assim, que a aparelhagem dimensionada neste trabalho se referiria somente ao dissolvedor.

Para a dissolução de dióxido de urânio encapsado de Zircaloy, adotou-se o método de corte-lixiviação, onde se coloca em solução o combustível, deixando inalterada sua capa. A escolha pareceu acertada, pois não se introduzem elementos estranhos na solução - combustível e não se produz uma grande quantidade de rejeito radioativo.

A operação do dissolvedor é por bateladas, para descarregamento das capas acumuladas. Este tipo de operação, com recirculação, é também recomendado, em vista da velocidade da reação, que se faz com HNO_3 7,5M, para obter uma boa taxa de dissolução, sem formação de espuma, porque esta é difícil de ser eliminada e pode entrar no sistema de processamento de gases, que não é projetado para segurança crítica.

Para as considerações de não criticalidade no reator químico, tomou-se o combustível novo (3% em peso U^{235}) para ser dissolvido, trabalhando-se a favor da segurança e suprimindo o caso em que fosse necessário tratar um elemento que se tivesse rompido, antes do momento de sua retirada.

O dissolvedor é constituído de duas partes, por segurança de geometria, em termos de criticalidade: um tubo cilíndrico e um tanque estreito de reciclagem. O tubo cilíndrico contém em seu interior uma cesta perfurada, suportada

por um mecanismo de garras, que é extraída mecanicamente, para descarga das capas acumuladas. Depois de inserir a cesta vazia no tubo cilíndrico, alimenta-se o tanque de reciclagem com quantidade medida de água (IF). A cesta é alimentada por um cortador de combustível, que opera com uma corrente de ar, cujo fluxo é medido (MF). Posteriormente, este ar, junto com os óxidos nitrogenosos e o vapor d'água formados, é conduzido para a corrente que vai para o condensador.

Um conjunto de varetas é cortado em tamanho 25-50mm e os pedaços caem na cesta, até atingir a carga de 100 kg. Adiciona-se ácido nítrico concentrado (13,6M) no tanque de reciclagem através de um recipiente volumétrico, que é alimentado por um reservatório de ácido. Com a água já estocada no tanque, obtêm-se HNO_3 7,5 M. Injeta-se ar na base do cilindro, forçando uma circulação do líquido na direção cilindro-tanque de reciclagem-cilindro. O volume é medido (MF) e a circulação entre os componentes é regulada (FI).

A ebulição do reagente é obtida, carregando-se os trocadores de calor das partes inferiores do cilindro e do tanque com vapor a 6 atm, medido (MP) e controlado por duas válvulas de entrada. O condensado é medido (MF) e drenado para fora.

Os gases nitrogenosos formados durante a dissolução escapam do cilindro para o tanque de reciclagem e são conduzidos, junto com o ar injetado para circulação e vapor d'água evolvido, para a parte de tratamento de gases remanescentes.

Para manter a temperatura necessária, já que a reação de dissolução é exotérmica, o resfriamento se faz por trocadores de calor nas partes médias do cilindro e do tanque. A temperatura da água de resfriamento é medida (MT).

Depois de completa a dissolução (densidade da solução, medida no tanque de reciclagem (MD), constante durante 60 min), o nitrato de uranila resultante é enviado à base do cilindro para um tanque de estocagem, através de um injetor de vapor.

Lava-se a parte cilíndrica com água e esta é enviada ao mesmo tanque da solução de nitrato de uranila. Depois do dissolvedor lavado, a cesta é extraída e levada para um sistema de descarga. Os pedaços de capa vazios são testados para resíduos não dissolvidos do combustível e estocados num recipiente de resíduos.

O ácido nítrico concentrado é estocado num local especial, fora da usina, em recipientes de massa reduzida. Antes de cada operação, o ácido é bombeado para um coletor, passa por um recipiente volumétrico e daí o dissolvedor pode ser carregado.

A adição de água de diluição e para os fluxos é feita diretamente através de uma linha de água para o dissolvedor. O vapor de aquecimento é suprido por um gerador de vapor, locado fora da usina.

A dissolução completa do dióxido de urânio por ácido nítrico tem perdas menores que 0,1%. O tempo de dissolução depende da concentração do ácido e a barreira energética para o início da reação pode ser vencida mais facilmente, por um acréscimo de temperatura. A influência do comprimento dos pedaços de combustível pode ser desprezada, mas a dissolução do dióxido de urânio em pedaços de barras é possível num tempo menor, que a mesma quantidade do mesmo combustível, na forma de pastilhas(13).

COPIADO
SPT - CIV
Requisição
02/12/74
Data

Para observação analítica do processo, os métodos convenientes para os intervalos de concentração encontrados são: gravimetria e fotometria para o urânio, reprodutíveis, com margem de erro 0,5%; potenciometria para o ácido em solução de nitrato de uranila, reprodutível, com margem de erro 1% e também a potenciometria simultânea para o urânio e para o ácido, com margem de erro 1%.

Na dissolução, faz-se amostragem das soluções do dissolvedor e do condensado, para análise das quantidades de urânio e de ácido. Não se faz análise direta dos gases residuais, visto que as quantidades de óxido nítrico e de dióxido de nitrogênio formados, podem ser calculados a partir da determinação do ácido do condensado. No estudo apresentado, locou-se o equipamento de amostragem no ladrão para o líquido, entre o cilindro e o tanque de reciclagem do dissolvedor.

No capítulo VII, onde foram feitas as decisões finais e o dimensionamento do dissolvedor, procurou-se sempre atender às características desejáveis de um reator químico Purex, como colocadas no capítulo V.

Assim, o material de construção escolhido foi o aço AISI tipo 304L. O grupo austenítico, pela sua grande quantidade de liga e sua uniformidade em propriedades físicas e mecânicas, possui alta resistência à corrosão. O aço 304L é reconhecido pelo código ASME, para fabricação de vasos aquecidos e pressurizados. Este aço com baixa taxa de carbono, tem resistência adicional aos efeitos de corrosão intergranular e se serve muito bem para estruturas ou vasos soldados. Para o caso estudado, onde a dissolução se faz perfeitamente com ácido nítrico, não há necessidade de aços especiais, como por exemplo o tipo 309 SCb, que tem como desvantagem um custo elevado. Por partes: o dissolvedor, a

cesta do tubo cilíndrico e os reservatórios serão construídos em aço 304L; os trocadores de calor serão de aço superior na parte que não está em contacto com o ácido, revestidos de aço-carbono; as canalizações e as válvulas serão em aço-carbono e as cubas, para evitar as fugas de líquido, serão em concreto impermeabilizado, ou talvez "fiberglass" ou polietileno.

As dimensões do equipamento foram tomadas por segurança de geometria, em bibliografia específica (48, 49). O diâmetro do tubo cilíndrico corresponde a combustível heterogêneo encapado, em solução aquosa, com reflexão completa em altura infinita. O tanque de reciclagem, na forma de placa, tem a largura com um plano infinitamente ampliado, considerando-se distribuição homogênea do combustível.

A não criticalidade do equipamento será discutida no Apêndice.

APÊNDICE

Não criticidade do equipamento

As dimensões dos vasos foram tomadas em vista da constituição do material a ser tratado. Para o tanque cilíndrico, em particular, onde o combustível estará cortado em pequenos pedaços, pode ter havido uma diminuição muito rigorosa nas dimensões.

Sabe-se que o sistema heterogêneo é mais restritivo que o homogêneo para baixos enriquecimentos, podendo ocorrer o contrário para enriquecimentos maiores; o limiar desta separação está entre 3-5% em peso de U^{235} (48, 51). Ora, na dissolução, o combustível encapado, em pedaços de 25-50mm é tratado com HNO_3 7,5N, formando um sistema de pequena heterogeneidade: o sistema mais desfavorável ocorreria se todos os pedaços caíssem no tanque cilíndrico de forma tal, que se formassem verdadeiras varetas de um reator, dispostas segundo uma malhagem. Como a quantidade de combustível a ser dissolvido em cada batelada é de 100kg, seriam 40 varetas de ~2,5kg e ~3,5m cada.

Para análise inicial, toma-se o "reator" cilíndrico no radialmente, onde se procura o maior fator de multiplicação infinito (k_{∞}), variando-se o passo p entre as varetas; o número n de varetas possíveis dentro do cilindro variará conseqüentemente, e com este número a altura h do conjunto ($n \times h = 40 \times 3,5\text{m} = 140\text{ m}$). O "buckling" geométrico total para o cilindro é dado por

$$B^2 = \left(\frac{j_0}{r} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{h + 2\lambda} \right)^2, \quad (\text{A.1})$$

ondé $\lambda \sim 7\text{cm}$.

A pesquisa do maior k_{∞} foi feita com LEO-PARD - código de cálculo homogêneo de espectro - já testado no IPR e que trabalha com células quadrada e hexagonal, tendo sido ambas estudadas. Este código, a partir da composição e geometria do combustível, da temperatura e do "buckling" geométrico do sistema, dá também o fator de multiplicação efetivo (k_{ef}) e o fator de multiplicação infinito (k_{∞}). Os resultados desta etapa estão nas tabelas A.1 e A.2 onde, para célula quadrada encontrou-se $k_{\infty}^{\text{max}} = 1,487$, correspondente a $p = 1,9\text{cm}$ e para a célula hexagonal $k_{\infty}^{\text{max}} = 1,487$, correspondente a $p = 2,0\text{ cm}$. Os k_{ef}^{max} são, respectivamente, 0,4188 e 0,4190.

Apesar de os cálculos anteriores já terem indicado o maior k_{ef} para reatores nus radialmente, a presença de refletor pode levar ainda a k_{ef} maiores. Estuda-se, então, com XY-MUGDI - código de difusão a 2 dimensões - também já testado no IPR, um reator refletido. Para este, tomam-se os passos de maior k_{∞} obtidos anteriormente e diminui-se o número n de varetas do reator nu correspondente, criando deste modo um refletor radial. A altura h das varetas cresce e o "buckling" axial será

TABELA A.1

PESQUISA DO MAIOR k_{∞} EM CÉLULA QUADRADA,
REATOR NU RADIALMENTE

p (cm)	B^2 (cm ⁻²)	k_{∞}	k_{ef}
2,9	0,05458	1,285	0,3843
2,8	0,05459 *	1,314	0,3925
2,7	0,054599	1,342	0,4000
2,6	0,06461	1,368	0,4067
2,5	0,05463	1,394	0,4122
2,4	0,05464	1,417	0,4163
2,3	0,05467	1,439	0,4187
2,2	0,05469	1,457	* 0,4188
2,1	0,05473	1,472	0,4161
2,0	0,05477	1,483	0,4100
1,9	0,05482	* 1,487	0,3997
1,8	0,05488	1,484	0,3840
1,7	0,05497	1,472	0,3619
1,6	0,05508	1,447	0,3319
1,5	0,05522	1,403	0,2925
1,4	0,05541	1,333	0,2429

* máximos

TABELA A.2

PESQUISA DO MAIOR k_{∞} EM CÉLULA HEXAGONAL, REATOR NU RADIALMENTE

p (cm)	B^2 (cm^{-2})	k_{∞}	k_{ef}
2,9	0,054599	1,342	0,4001
2,8	0,05461	1,367	0,4063
2,7	0,05462	1,391	0,4116
2,6	0,05464	1,413	0,4157
2,5	0,05466	1,433	0,4183
2,4	0,05468	1,451	* 0,4190
2,3	0,05471	1,467	0,4176
2,2	0,05475	1,478	0,4134
2,1	0,05479	1,485	0,4059
2,0	0,05484	* 1,487	0,3943
1,9	0,05491	1,481	0,3777
1,8	0,05499	1,467	0,3551
1,7	0,05510	1,439	0,3253
1,6	0,05513	1,396	0,2879
1,5	0,05542	1,328	0,2404
1,4	0,05567	1,223	0,1867

* máximos

$$B_z^2 = \left(\frac{\pi}{h + 2\lambda} \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Uma exigência complementar seria $h + 2\lambda \leq H$, sendo $H=4,7\text{m}$, tomado inicialmente da experiência de equipamento semelhante, em operação na WAK(13).

No estudo de reatores nus, verificou-se que a geometria de k_{∞} máximo não coincidia com a de k_{ef} máximo, tanto para a célula quadrada, como para a hexagonal. Faz-se então estudo de reatores refletidos, com passos variando num intervalo tal, que abranja o k_{ef}^{max} de cada caso. Para estas tentativas, o método de cálculo é o mesmo citado anteriormente.

Os resultados de LEOPARD e XY- MUGDI mostram que k_{ef} tem um valor para reator nu radialmente e passa por um máximo quando se introduz refletor radial. Esta etapa é descrita pelas tabelas A.3 e A.4.

A alternativa de se considerarem as varetas formando um reator nu axialmente foi desprezada, uma vez que o comprimento do tanque (4,7m) sempre pode ser considerado infinito, em relação ao raio do mesmo (10,3cm).

Pode-se então finalmente afirmar que o cilindro não terá fator de multiplicação efetivo superior ao maior dos máximos encontrados, ou seja 0,5939.

Para o tanque-placa não há problemas adicionais, pois as dimensões foram tomadas para solução totalmente homogênea, o que se passa realmente.

TABELA A.3

PESQUISA DO MAIOR k_{ef} EM CÉLULA QUADRADA, REATOR REFLETIDO

Código	Tipo do reator	p (cm)	n	h (cm)	B_z^2 (cm ⁻²)	k_{ef}
LEOPARD	nu	2,2	~69	238,79	0,000173	0,4188
XY-MUGDI	refletido	2,2	45	357,995	0,0000770	* 0,5939
XY-MUGDI	refletido	2,2	37	418,37	0,0000564	0,4157
LEOPARD	nu	1,9	~92	181,67	0,000299	0,3997
XY-MUGDI	refletido	1,9	69	238,35	0,000174	0,5400
XY-MUGDI	refletido	1,9	61	253,77	0,000153	0,5265
LEOPARD	nu	1,6	~130	132,90	0,000559	0,3319
XY-MUGDI	refletido	1,6	88	189,91	0,000274	0,4891
XY-MUGDI	refletido	1,6	68	227,64	0,000190	0,4862

* máximo

TABELA A.4

PESQUISA DO MAIOR k_{ef} EM CÉLULA HEXAGONAL, REATOR REFLETIDO

Código	Tipo do reator	p (cm)	n	h (cm)	B_z^2 (cm ⁻²)	k_{ef}
LEOPARD	nu	2,4	~67	245,68	0,000164	0,4191
XY-MUGDI	refletido	2,4	38	421,36	0,0000556	0,5185
XY-MUGDI	refletido	2,4	34	469,29	0,0000448	0,5090
LEOPARD	nu	2,0	~96	174,89	0,000323	0,3943
XY-MUGDI	refletido	2,0	64	255,87	0,000151	* 0,5419
XY-MUGDI	refletido	2,0	48	322,495	0,0000949	0,5354
LEOPARD	nu	1,6	~150	126,97	0,000612	0,2879
XY-MUGDI	refletido	1,6	109	156,02	0,000405	0,4565
XY-MUGDI	refletido	1,6	87	177,93	0,000312	0,4431

* máximo

A última questão é a provável criticalidade de todo o sistema: cilindro-conexões-placa. Para esta etapa, os dois vasos e suas conexões foram englobadas numa grande placa, onde se supôs distribuição homogênea de combustível e reagentes, com o que se está do lado da segurança: com LEOPARD, provou-se a não criticalidade do conjunto ($k_{ef} = 0,1226$).

B I B L I O G R A F I A

- (1) MELLO, J.C.; URBAN, C.W.; LAGES, G.A.; BRITO, S.S. Introdução à geração núcleo-elétrica. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1968.
- (2) GLASSTONE, Samuel & SESONSKE, Alexander. Nuclear reactor engineering. 3. ed. Princeton, D. Van Nostrand, 1967.
- (3) AMORIM, Hernani A. Lopes de. Materiais para reatores nucleares. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 1962.
- (4) LONG, Justin T. Engineering for nuclear fuel reprocessing, New York, Gordon and Breach, 1967.
- (5) MORRIS, D.J. Solvent extraction in nuclear chemical engineering. Mutech Chem. Eng. J., (5): 31-8, 1972.

- (6) WELLS, I. & PEPPER, D. Other wet separation methods. In: FLAGG, John F., ed. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic Press, 1961. 530 p.p. 305-47.
- (7) WEST, G.A.; KITTS, F.G.; WATSON, C.D. Power reactor fuel processing status report for July 1956. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1957. (ORNL-2265)
- (8) BENEDICT, Manson & PIGFORD, Thomas H. Nuclear chemical engineering. New York, McGraw-Hill Book, 1957.
- (9) ULLMANN, J.W. & ARNOLD, E.D. Choosing storage time to minimize processing costs. Nucleonics. 15(6): 80-3, June, 1957.
- (10) GLASSTONE, Samuel. Principles of nuclear reactor engineering. Princeton, D. Van Nostrand, 1955.
- (11) LAWSON, D. Dry storage of irradiated fuel. Nuclear engineering, 12(135): 604-5, Aug. 1967.
- (12) SLANSKY, Cyril M. Preparation of fuels for processing. In: FLAGG, John F., ed. Chemical processing of reactor fuels. New York, Academic Press, 1961. 530 p.p. 75-124.
- (13) JESSNITZER, Klaus; LUCKAN, Johannes; WALTHER, Hans Joachim. Dissolution of UO_2 by the chop-leach process: chopper and dissolver; final report. Cologne, Oak Ridge National Laboratory, 1966. (ORNL-tr-1974)
- (14) PREPARATION for fuel processing. Reactor fuel processing, 4(3): 8-14, July, 1961.
- (15) MANEVY, G.; ROUX, J.P.; CUER, J.P.; MATCHERET, G. Traitement des oxydes mixtes UO_2 - PuO_2 gainés d'acier inoxydable. Saclay, Commissariat de l'Énergie Atomique, 1968. (CEA-N-969)

- (16) BERAHA, Robert & BERLIN, Marguerite. Séparation de l'iode a partir d'un barreau d'uranium. Chusclan, Commissariat de l'Énergie Atomique, 1967. (CEA-R-3259)
- (17) CHESTER, C.V.; KITTS, F.G.; WEST, G.A. Mechanical processing and nitric acid leaching. Oak Ridge, Oak Ridge National Laboratory, 1967. (ORNL-2265)
- (18) HALL, G.R. & LOGSDAIL, D.H. The electrolytic dissolution of nuclear fuel elements. London, Imperial Coll. of Science and Tech., 1963.
- (19) ESTADOS UNIDOS. Patent 2,872,296. Continuous dissolver extractor for processing metal. 3 Feb. 1959.
- (20) BARENDREGT, T.J. Fuel dissolving and off-gas treatment. Kjeller, Institutt for Atomenergi, 1967. (KR-126)
- (21) RESEARCH and development on aqueous processing. Reactor fuel processing, 6(4): 7-14, 1963.
- (22) SOARES, Maria Lúcia de Lima. Cálculo de Coluna de extração com fosfato de tributila. Belo Horizonte, 1973. (Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares pela Universidade Federal de Minas Gerais)
- (23) PETERSON, Sigfred & WYMER, Raymond G. Chemistry in nuclear technology. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
- (24) SCHMETS, J.J. Review of halide volatility process. Kjeller, Institutt for Atomenergi, 1967. (KR-126)
- (25) MANOVITZ, Bernard. Let's be realistic about fuel reprocessing costs. Nucleonics, 20(2): 60-4, Feb., 1962.

- (26) FUTURE for reprocessing of irradiated fuels in Europe. Energ.Nucl., 14: 329-32, Aug. 1970.
- (27) ROBERTS, T.J. Technical and economic evaluation of aqueous and non aqueous reprocessing. Kjeller, Institutt for Atomenergi, 1967. (KR-126)
- (28) ALMEIDA, Paulo Gontijo Veloso de. Contribuição ao estudo do reprocessamento: Influência de radiólise na extração do rutênio. Belo Horizonte, 1973. (Tese apresentada ao Curso de Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção do título de Mestre em Ciências)
- (29) MICHEL, P. & DOLLFUS, J. Appareillage pour le traitement des combustibles fortement irradiés. Saclay, Commissariat a l'Énergie Atomique, 1969. (CEA-CONF 1359)
- (30) CANADÁ. Patent 738 910. Processes for the dissolution of uranium in nitric acid. 19 July 1966.
- (31) PAIGE, D.M. Plant and equipment design and operation. Reactor fuel processing, 9(2):75-82, Spring, 1966.
- (32) DREISSIGACKER, H. Material selection for nuclear fuel reprocessing plant dissolver. Chem. Process Eng., 45: :253-7, May, 1964.
- (33) SEEFELDT, W.B. Corrosion and materials of construction in chemical processing of reactor fuels. In: PROGRESS in nuclear energy. Series 4. Technology, engineering and safety. New York, Pergamon, 1963. p.409-46.
- (34) GRODNER, A. Stainless steel for welded pressure vessels. Welding Journal (supplement), 36: 169s-176s, Apr., 1957.

- (35) ASM COMMITTEE ON WROUGHT STAINLESS STEELS. Wrought stainless steels. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook; properties and selection of metals. 8. ed. Metals Park, Ohio, ASM, c 1961 v.1, p. 408-31.
- (36) SLANSKY, C.M. Materials of construction. In: ENGINEERING AND ECONOMICS, Washington, D.C., Atomic Energy Commission, 1957. (TID-7534)
- (37) BAILEY, E.J.; DECKER, L.A.; HOFFMAN, T.L.; NEWBY, B.J.; PAIGE, B.E.. An improved aqueous process for zirconium alloy nuclear reactor fuels. Idaho, Phillips Petroleum Co., 1966. (IDO-14674)
- (38) PÉREZ, LÓPEZ B.; OTERO DE LA GANDARA, J. L. Chemical technology of the nuclear energy industry. Energ.Nucl., 13:396-405, 1969.
- (39) NAYLOR, A; DUNCAN, A.; BAXTER, W.; SCOTT, A.F.D. A miniature pilot plant for the reprocessing of nuclear fuels: part I) description and operation. J. Nucl. Energy, 18: 331-45, 1964.
- (40) GRESKY, A.T. Radiochemical separations processes: Chemical safety. In: ENGINEERING AND ECONOMICS. Washington, D.C., Atomic Energy Commission, 1957. (TID-7534)
- (41) COMPANHIA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA NUCLEAR. Diretoria de Tecnologia e Desenvolvimento, Rio de Janeiro, Informações básicas. Rio de Janeiro, 1974.
- (42) BARENDREGT, T.J. The cost of reprocessing. Kjeller, Institutt for Atomenergi, 1967. (KR-126)

- (43) LOBO, A.A.R.; NEIVA, B.C.; MASCARENHAS, H.A.; PAULA, J.G.; TÓFANI, P.C.; LAVORATO, W.R.A. Dados neutrônicos e termohidráulicos do reator de Angra (3 regiões). B. Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1973.
- (44) SOUZA, J.A. Marques de. Estudo de estratégias de centrais elétricas para a região centro sul do Brasil. Rio de Janeiro, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1971. (CNEN/ASPED/23/1971)
- (45) SANDVIKENS JERNVERKS AKTIEBOLAG. Sandvik stainless steels; corrosion tables. Stockholm, The Sandvik steel works, c 1964. 89 p.
- (46) REIMAN, W.; NEUSS, J.D.; BARNET, N. Quantitative Analysis. 3. ed. New York, Mc-Graw Hill, 1951.
- (47) PASCAL, P. Nouveau Traité de Chimie Minerale. Vol.X, Paris; Masson, 1956.
- (48) NUCLEAR safety guide. Washington, D.C., Atomic Energy Commission, 1961. (TID-7016 Rev. I)
- (49) SMITH, P.E. et alii. Equipment design - process and mechanical considerations. In: REACTOR handbook; fuel reprocessing. 2.ed. New York, Interscience, 1960. v. 2, p. 537-642.
- (50) PREPARATION of fuel for processing. Reactor fuel processing, 7(1):8-21, Winter, 1963-64.
- (51) KETZLACH N. Nuclear safety in processing less 5.0% U²³⁵ enriched reactor fuels. Washington, D.C., Hanford Atomic Products Operation, 1958. (HW-58049)

- (52) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. Referências bibliográficas. Rio de Janeiro, 1970.
(PNB-66)

Maria José de Oliveira Lopes

REATOR QUÍMICO PARA UMA USINA DE REPROCESSAMENTO DE 200kgU/DIA,
PELO PROCESSO PUREX

Orientador: Harry Gomes

tese apresentada ao CURSO DE CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, co
no requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciênc
cias pela Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Março/1974