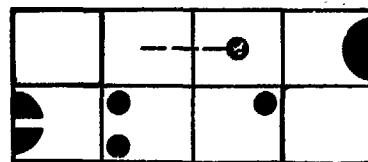


BR7700910

1N15-mf--3466



CÁLCULO DE COLUNA DE EXTRAÇÃO COM FOSFATO DE TRIBUTILA

Maria Lúcia de Lima Soares

INSTITUTO DE PESQUISAS RADIOATIVAS

U. F. M. G. - C. N. E. N.

Cidade Universitária - Pampulha

BELO HORIZONTE - BRASIL

CURSO DE CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

Instituto de Pesquisas Radioativas

CÁLCULO DE COLUNA DE EXTRAÇÃO COM FOSFATO DE TRIBUTILA

Maria Lúcia de Lima Soares

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte

1.973

AGRADECIMENTO

Agradeço

- ao Professor Harry Gomes, meu orientador, a dedicação e constante apoio em todas as fases desta pesquisa;
- à direção do Instituto de Pesquisas Radioativas a possibilidade de realização deste trabalho;
- a todo o pessoal da extinta Divisão de Química, seu apoio e amizade, e, em especial, à Sra. Maria Auxiliadora Birchal Borges, por sua colaboração direta neste trabalho;
- ao Setor de Operação do Centro de Computação da UFMG;
- aos que contribuíram de algum modo para a realização desta tese.

9.

A meus pais e a meus irmãos

S I N O P S E

Procurou-se situar os inúmeros problemas que podem surgir no cálculo de uma coluna de extração, equipamento necessário na quase totalidade dos métodos via úmida no reprocessamento de combustíveis nucleares.

Após uma introdução geral sobre reprocessamento, fez-se uma revisão dos fundamentos teóricos de extração por solvente na Engenharia Química convencional e da determinação do número de estágios.

Descreveu-se o programa COLUNA, que determina o número de estágios teóricos necessários à separação de vários constituintes de uma solução aquosa nítrica, usando o fosfato de tributila como solvente. Opera até com 70 componentes, com traços e admite até 100 estágios em cada seção. Utilizou-se o conceito de reação de complexação para descrever o comportamento do coeficiente de distribuição. Além disso consideraram-se os coeficientes de atividade iguais à unidade, invariabilidade de volume e independência da temperatura.

A solução completa do problema (sistema não linear de cerca de uma centena de equações) não foi obtida. Conseguiu-se isolar uma solução particular para um conjunto de dados do caso específico tratado: separação de urânio de produtos de fissão numa solução aquosa nítrica contendo também Th, Pa e HNO_3 .

Além de algumas características encontradas em bibliografia, este programa apresenta outras, que lhe são inteiramente peculiares:

- tratamento de elementos traços;
- admissão de solução com fator de descontaminação e de recuperação melhores que os estabelecidos;
- passagem por máximos de concentrações (que pode ser tornada optativa);
- componente "chave" variável;
- critério de fim de seção;
- correções para iteração;
- dados de entrada não incluem estimativas de concentrações do refinado e do extrato;
- estabelecimento de limites de concentrações a partir dos dados de entrada para facilitar a convergência.

././.

A B S T R A C T

Many problems involved in the determination of the number of stages in an extraction column, an equipment needed in most aqueous methods of reprocessing of nuclear fuels, were studied.

After a general introduction about reprocessing the theoretical basis of solvent extraction in conventional Chemical Engineering and calculation of the number of stages were revised.

"COLUNA" program was described. It computes the number of stages required for the solvent extraction separation of components of an aqueous nitric solution by tributyl phosphate diluent mixtures. The code operates with up to 20 components, trace components and up to 100 stages in each section. Furthermore, it assumes unit activity coefficients for all species, and neglects changes in the volume flowrates of aqueous and organic phases and temperature dependence.

The complete solution of the problem (a non-linear

system with about one hundred of equations) was not obtained. Instead, a particular solution for a specific set of data for the process - separation of uranium from fission products in a feed solution that contains these two components plus nitric acid, thorium and protactinium was obtained.

Besides presenting characteristics shown in other papers, the program has some peculiarities such as in:

- treatment of trace components,
- acceptance of better descontamination and recuperation factors than the set values for the solution,
- occurrence of maxima concentrations (optative),
- change of "key" component,
- criterion for ending of section,
- corrections for iteration,
- input data not including concentration estimates of the raffinate and organic extract,
- set of limitations for the concentrations based on input data to help convergence.

LISTA DE TABELAS

	<u>Páginas</u>
2.1 - Prazos de decisão e implantação das fases do ciclo do combustível	34
3.1 - Resumo do desenvolvimento do reprocessamento aquoso e não-aquoso	56
5.1 - Principais usinas de reprocessamento	98
5.2 - Principais usinas de reprocessamento usando fosfato de tributíla	102
5.3 - Legenda da figura 5.1	112
6.1 - Dados do problema	157
6.2 - Concentrações na seção de extração	158
6.3 - Concentrações na seção de lavagem	159
6.4 - Variação do número de estágios com a concentração na alimentação	160
6.5 - Nomenclatura usada	161
II.1 - Dados de entrada no programa principal	191

././.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Páginas</u>
2.1 - Etapas do ciclo do combustível	20
2.2 - Estudo da estratégia ÓLEO+LWR+FBR	31
2.3 - Necessidade em fabricação e reprocessamento para o programa da figura 2.2	32
2.4 - Custos de investimento de usinas de reprocessamento	36
2.5 - Influência da carga da usina sobre os custos de reprocessamento	37
4.1 - Composições de equilíbrio em um sistema de dois componentes com uma temperatura crítica superior de dissolução	62
4.2 - Composições de equilíbrio em um sistema de dois componentes com uma temperatura crítica inferior de dissolução	62

	<u>Páginas</u>
4.3 - Composições de equilíbrio em um sistema de dois componentes com temperaturas críticas superior e inferior de dissolução	62
4.4 - Composições de equilíbrio em um sistema de dois componentes à pressão reduzida	63
4.5 - Coordenadas triangulares equiláteras	63
4.6 - Sistema de três líquidos, A e B parcialmente miscíveis	65
4.7 - Sistema de três líquidos, A-B e B-C parcialmente miscíveis	65
4.8 - Sistema com três pares de líquidos parcialmente miscíveis	67
4.9 - Sistema de dois líquidos parcialmente miscíveis A, B e um sólido C.	67
4.10- Representação tetraédrica de sistemas quaternários	69
4.11- Representação esquemática do sistema clorofórmio-água-ácido acético-acetona, a 25°C	69
4.12- Sistema quaternário com dois binários imiscíveis	71
4.13- Distribuição em sistemas quaternários	71
4.14- Isoterma quaternária	72
4.15- Correlações de linhas de interconexão em sistemas quaternários	72
4.16- Extração com um só estágio de uma solução de alimentação ternária, com um solvente.	76
4.17- Distribuição simultânea de ácido nítrico e nitrato de uranila entre água e querosene com 30%(volume) de fosfato de tributíla a 25°C.	78

	<u>Páginas</u>
4.18 - Contacto em um só estágio	79
4.19 - Extração multiestágio cocorrente	79
4.20 - Extração multiestágio contracorrente	82
4.21 - Extração fracionada de mistura de plutônio, urânio e produtos de fissão	84
4.22 - Extração fracionada	85
4.23 - Extração fracionada; Determinação dos estágios	88
4.24 - Ajuste do estágio de alimentação	88
4.25 - Extração multiestágio em contracorrente com solventes imiscíveis	89
5.1 - Processo PUREX	111
6.1 - Coluna de extração fracionada (esquema)	128
6.2 - Esquema de referência para o cálculo das relações mínimas de fluxos	139
6.3 - Diagrama de bloco do programa principal	149
6.4 - Diagrama de bloco da sub-rotina MIREF	150
6.5 - Diagrama de bloco da sub-rotina NMEST	151

S U M Á R I O

<u>CAPÍTULO</u>	<u>PÁGINAS</u>
I - INTRODUÇÃO	15
II - REPROCESSAMENTO	18
2.1 - Generalidades	19
2.2 - Necessidade	26
2.3 - Perspectivas no país	29
2.4 - Dados econômicos	35
III - MÉTODOS DE REPROCESSAMENTO	40
3.1 - Introdução	41
3.2 - Métodos aquosos	44
3.2.1 - Precipitação	45
3.2.2 - Troca iônica	46
3.3 - Métodos não aquosos	48

<u>CAPÍTULO</u>	<u>PÁGINAS</u>
3.3.1 - Processos de volatilização de haletos	49
3.3.1.1 - Volatilização de fluoretos	49
3.3.1.2 - Volatilização de cloretos	50
3.3.2 - Processos pirometalúrgicos	50
3.3.2.1 - Refinamento por fusão	51
3.3.2.2 - Extração por solvente	51
3.3.2.3 - Cristalização fracionada	52
3.3.3 - Processos piroquímicos	53
3.3.3.1 - Processo AIROX	53
3.3.3.2 - Eletrorefinamento	53
3.4 - Conclusão	55
IV - EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	57
4.1 - Introdução	58
4.2 - Equilíbrio em sistemas líquidos	60
4.2.1 - Sistemas binários	60
4.2.2 - Sistemas ternários	61
4.2.3 - Sistemas multicomponentes	68
4.3 - Extração com sistemas multicomponentes	74
4.3.1 - Extração com estágio único	74
4.3.2 - Extração com múltiplos estágios	80
4.3.3 - Cálculos em extração fracionada	83
4.4 - Equipamentos	93
V - EXTRAÇÃO POR SOLVENTE NO REPROCESSAMENTO	95
5.1 - Generalidades	96
5.2 - Sistemas de extração com FTB	99
5.2.1 - Propriedades do fosfato de tributíla	99
5.2.2 - Algumas observações sobre a química do processo	103
5.3 - PUREX	106
5.4 - Outros métodos	113
5.4.1 - Redox	115

<u>CAPÍTULO</u>	<u>PÁGINAS</u>
5.4.2 - Quelação	115
5.4.3 - Hexona-25	116
5.4.4 - TBP-25	116
5.4.5 - Torex	118
5.5 - Equipamentos de extração no Reprocessamento	121
VI - CÁLCULO DE COLUNA DE EXTRAÇÃO COM FOSFATO DE TRIBUTILA	126
6.1 - Introdução	127
6.1.1 - Fundamentos teóricos	129
6.1.2 - Relações mínimas de fluxos	136
6.2 - Cálculo da coluna	146
6.2.1 - Introdução	146
6.2.2 - Descrição do programa	147
6.2.3 - Aplicação e resultados	155
VII - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	163
7.1 - Introdução	164
7.2 - Cálculo de coluna	166
7.3 - Conclusões	170
APÊNDICE I - Correção das concentrações no fluxo aquoso da seção de lavagem	172
APÊNDICE II - Programa COLUNA	176
BIBLIOGRAFIA	202

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo de reprocessamento de combustíveis nucleares irradiados iniciou-se no I.P.R. em-1971, quando se fizeram alguns estudos preliminares sobre métodos via-úmida, e a tentativa de se estimarem, pelo menos grosseiramente, os custos de tal iniciativa no Brasil(1). Como aqueles métodos são os mais usados e os de tecnologia mais desenvolvida (v. capítulos III e V), fixou-se atenção neles e, mais especificamente, nos de extração por solvente. São evidentes as previsões de utilização de um deles no Brasil, ainda que num futuro não muito próximo (v. item 2.3).

Iniciou-se, a seguir, uma série de trabalhos, inclusive este, sobre diversas etapas de um método geral de extração por solvente, mas com a atenção voltada para o processo PUREX (2). Neste, o solvente usado é fosfato de tributílica, de comprovadas vantagens (v. capítulo V) para uso em problemas de energia nuclear.

A coluna de extração é um equipamento necessário na quase totalidade dos processos via-úmida, daí a necessidade de experiência em seu projeto. Baseado nisso, surgiu a idéia de se fazer um estudo do cálculo de uma coluna (v. capítulo VI). O trabalho é feito com restri-

.17.

ções, mas alcança seu objetivo, que é o de situar os inúmeros problemas que podem surgir num cálculo dessa natureza.

Procura-se, contudo, antes do cálculo propriamente dito, situar também o problema do reprocessamento no panorama de um sistema nuclear, ou seja, indicar sua necessidade, suas etapas, observações sobre custo, perspectivas no Brasil e os métodos existentes.

././.

CAPÍTULO II

REPROCESSAMENTO

2.1 - Generalidades

Na implantação de um sistema nuclear para produção de energia elétrica é de grande importância o ciclo do combustível, visto que seu custo influencia de forma notável o custo da energia nuclear.

O reprocessamento é uma etapa de grande interesse nesse ciclo, que se constitui do seguinte (v. fig. 2.1):

- fabricação do combustível na forma apropriada;
- utilização no reator;
- reprocessamento do combustível usado e
- reutilização no reator, após refabricação.

O combustível nuclear é constituído de átomos físséis como U-233, U-235, Pu-239 ou Pu-241, que podem estar na forma elementar ou de algum composto. Destes, só o U-235 é encontrado na natureza e a uma

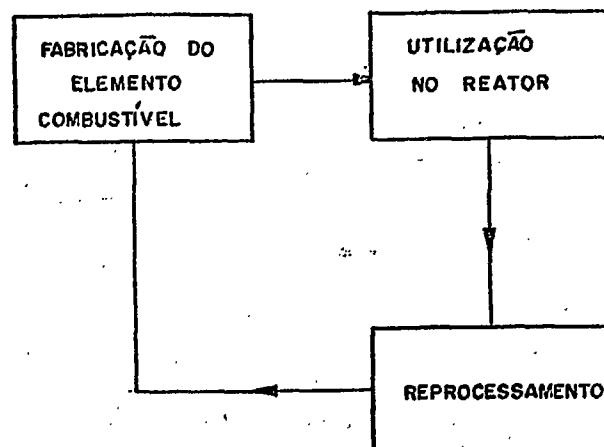


Fig 2. 1

ETAPAS DO CICLO DO COMBUSTÍVEL

concentração de 0,71% em urânio natural. Os outros (U^{233} e Pu^{239}) são produzidos nos reatores por captura neutrônica nos materiais férteis Th^{232} e U^{238} . Quando um desses átomos físséis absorve um nêutron sofre, de modo geral, uma desintegração nuclear, que produz em média 2 átomos - produtos de fissão - de peso atômico mais baixo e de grande energia cinética, liberando ainda vários nêutrons de alta energia(3,4).

A energia cinética dos produtos de fissão e dos nêutrons de fissão é dissipada rapidamente produzindo calor nos elementos combustíveis do reator. Se dos nêutrons produzidos em uma fissão, um nêutron, em média, promove outra fissão, a reação se torna auto-sustentável, ocorrendo então a reação em cadeia. A geração de calor pode ser mantida, sendo o calor removido através do refrigerante em contacto com os elementos combustíveis. Com o passar do tempo os átomos físséis vão sendo consumidos e vão surgindo os produtos de fissão, alguns dos quais são fortes absorvedores de nêutrons. Vê-se, então, que a reação em cadeia não se mantém indefinidamente num determinado nível(3,4). Para que ela se mantenha, ou seja, para que a geração de calor se estabilize em um dado nível de potência os elementos combustíveis deverão ser removidos do reator e substituídos por novos, que tenham uma concentração mais alta de átomos físséis e nenhum produto de fissão (veneno de nêutron) (5).

É ainda necessária a substituição dos elementos combustíveis por causa dos materiais férteis presentes, como o $U-238$, que se convertem posteriormente em isótopos físséis. A taxa de formação de material físsil, a partir dos átomos férteis, é sempre menor que a taxa de consumo de material físsil original no decorrer da operação do reator(5).

O combustível nuclear irradiado contém quantidades apreciáveis do material físsil original e de material físsil convertido de qualquer componente fértil além de produtos de fissão ou isótopos transurânicos, ou ambos. Assim, é de grande interesse tratar o material retirado do reator para recuperar e separar estes elementos a fim de serem novamente usados.

O urânio e plutônio obtidos do reprocessamento de combustíveis irradiados devem ser descontaminados, ou livres, dos produtos de fissão a fim de se reduzir a radioatividade original e permitir manuseio direto. Requer-se uma redução até a ordem de 10^{-7} a 10^{-8} da radioatividade inicial, ou seja, fatores de descontaminação de 10^7 a 10^8 (5).

Nos reatores nucleares os elementos combustíveis podem se apresentar em formas geométricas variadas, como placas, tubos, barras, esferas. Estes elementos têm geralmente um revestimento de material condutor de calor resistente à corrosão. Em reatores de potência estes elementos são grupados a distâncias fixas e formam o denominado conjunto combustível ("fuel assembly"). Um determinado número(4) desses conjuntos ("assemblies") vai constituir o núcleo do reator, responsável por uma reação em cadeia de fissão nuclear auto-sustentável. O núcleo do reator é colocado num vaso através do qual o refrigerante do reator, responsável pela transferência de calor do sistema, é circulado.

Uma instalação típica de reprocessamento radioquímico tem componentes básicos que podem ser considerados como processos unitários(6) descritos a seguir:

- estocagem de combustível nuclear irradiado ou de materiais férteis, para decaimento de produtos de fissão de meia-vida curta;

- dissolução de elementos combustíveis em reagente químico apropriado; clarificação subsequente e ajuste químico da alimentação aos processos de separação;

- estocagem de soluções de alimentação até que sejam introduzidas no processo de separação;

- separação de materiais fissil ou fértil de produtos de fissão e elementos transurânicos;

- coleta e análises de fluxos contendo produtos de fissão;
- coleta de produto, análise e preparação para transporte e
- preparação, distribuição e reciclagem de reagentes do processo químico.

Cada processo unitário, ou seja, cada uma destas etapas irá variar conforme a composição do combustível em pauta, sua concentração isotópica, e se foi altamente irradiado ou não.

O projeto de uma usina radioquímica envolve muitos fatos estranhos ao projeto de uma fábrica química comum. Seja, por exemplo, a escolha entre processamento contínuo e descontínuo. Este último tem a vantagem de promover controle eficiente ou avaliação do material fissil, visto que a localização de todo este material na usina pode ser determinada através de instrumentação remota e controle analítico(6). Já o processamento contínuo é vantajoso pelo fato de acarretar redução do número de etapas do processo e conseqüentemente o custo. Além disso há maior compatibilidade de técnicas contínuas com controle de criticidade de soluções contendo U^{235} ou Pu^{239} (6).

Todo o equipamento numa usina de reprocessamento radioquímico tem que ser operado remotamente do lado externo de uma célula onde o processo se desenvolve. Cada vaso utilizado possui um indicador de nível do líquido e um registrador-indicador de densidade; se necessário há também um registrador remoto de temperatura. A manutenção deve ser evitada o mais possível, não se podendo usar instalações muito complicadas com partes móveis, e que requeiram substituição. Além disso devem ser tomadas precauções extensivas e dispendiosas para se assegurarem boas condições de trabalho em toda a instalação. No caso de equipamentos que exijam manutenção freqüente deve-se removê-los das células de processamento e instalá-los em compartimentos acessíveis e blindados. Os mate

riais de construção devem ser resistentes ao processo e às soluções de descontaminação(6). Geralmente se usa aço inoxidável nos equipamentos e tubulações dentro das células de processamento. As superfícies de concreto destas células são também protegidas com pisos de aço inoxidável. As paredes são cuidadosamente acabadas por uma superfície lisa, limpa com ácido e revestidas com compostos orgânicos protetores (6).

Na escolha do local da usina de reprocessamento várias condições têm que ser analisadas(7), entre elas:

- geografia,
- meteorologia,
- geologia,
- hidrologia e
- sismologia.

É interessante notar também inúmeros aspectos tecnológicos importantes da usina de reprocessamento(7), como :

- ventilação
- amostragem
- manutenção
- blindagem
- monitoria
- controle de criticalidade

Os projetos de blindagem devem ser tais que os níveis de exposição à radiação não se excedam a 1 mr/h nas áreas de acesso normal e 10 mr/h nas áreas de acesso limitado. Em outras áreas só se deve deixar entrar depois de descontaminação e vistoria cuidadosa(7). A monito

ria deve ser feita com sistemas de monitoria pessoal e de área com uni
dades móveis e fixas.

2.2 - Necessidade

O combustível nuclear irradiado retirado do reator contém geralmente grande quantidade do material fissil não consumido e também daquele convertido de material fértil existente originalmente, além de produtos de fissão ou isótopos transurânicos. Nos produtos de fissão estão representados todos os elementos da tabela periódica, do zinco ao gadolínio(8). Sabe-se que a alta atividade do combustível irradiado se deve mais aos produtos de fissão do que aos isótopos de urânio e tório. Há uns trinta elementos radioativos entre os produtos de fissão.

A primeira e possivelmente a mais forte razão do reprocessamento é a recuperação do material fissil produzido por captura de nêutrons, já mencionado no ítem anterior. Destaca-se, então, a recuperação e purificação de Pu^{239} e U^{233} de combustíveis de reatores "breeders" ou super-regeneradores.

A seguir, podem-se considerar várias outras razões que

mostram a necessidade do reprocessamento: a diminuição da reatividade do reator devido ao aumento dos produtos de fissão que devem por isso ser removidos, os efeitos prejudiciais sobre as propriedades mecânicas, estruturais e de transferência térmica acarretados pela introdução de átomos de produtos de fissão na matriz do combustível(9), e a obtenção de produtos de fissão que podem ter usos na indústria ou na medicina.

Aliás, sobre a recuperação de produtos de fissão e isótopos transurânicos ROHRMANN¹⁰ faz notáveis comentários. Segundo, ele a recuperação econômica desses elementos presentes nos combustíveis irradiados deveria ser de interesse de uma ampla faixa de cientistas e engenheiros, ou seja:

- do projetista do reator, que pode ter interesse em aproveitar particularidades do projeto, que favoreçam formação de certos produtos em rendimentos mais altos;
- do operador do reator, que pode dar crédito aos nêutrons investidos em isótopos mais altos, produzidos inevitavelmente, e cuja produção pode ser aumentada por otimização;
- daquele que processa o combustível, que pode intensificar seus esforços para recuperar estes materiais;
- do consumidor de energia, que pode esperar participar dos créditos ao operador de reator pela obtenção de energia mais barata;
- do empreendedor de novas empresas através de aplicação prática de alguns destes materiais que não são disponíveis de quaisquer outras fontes, que possam ser competitivas com fontes convencionais ou que tenham propriedades notáveis para suportar novas demandas.

Por volta de 1968, previsões e estimativas(10) do crescimento da energia nuclear foram muitíssimo mais otimistas que as anteriores, e indicaram a justificativa para novas usinas de reprocessamento nos meados de 1970, com um rápido crescimento de suas cargas.

nos 10 anos seguintes.

Segundo GAUDENARK¹¹ ao se fazer uma retrospectiva nos últimos dez anos nota-se que o caráter dos negócios de reprocessamento tem mudado muito. A tecnologia inicial era basicamente não comercial e projetada para fins não pacíficos, ou seja, produção de plutônio para programas bélicos. Houve mudança de perspectivas com a filosofia "Atoms for Peace", e a tecnologia não mudou em seus fundamentos embora se possa apreciar um constante desenvolvimento e mudanças para o tratamento de elementos combustíveis de crescentes enriquecimentos e "burn-ups", ou melhor, de combustíveis de reatores de potência modernos. Conclui que o reprocessamento está se revelando bastante interessante do ponto de vista comercial, apesar de ter-se ouvido em certa época que o reprocessamento e reciclagem dos combustíveis de reatores de potência era desnecessário e antieconômico(11).

2.3 - Perspectivas no país

As previsões do consumo brasileiro de energia elétrica indicam a necessidade de um crescente programa de complementação térmica em sua capacidade geradora, que tem sido predominantemente de origem hidráulica(12).

Em 1960, técnicos da Comissão Nacional de Energia Nuclear começaram a analisar as possíveis vantagens econômicas de uma parte considerável deste programa térmico se constituir de centrais nucleares. Os resultados desses estudos levaram o Governo a se decidir em 1967, a dar os primeiros passos para a implantação da primeira central nuclear(12).

Os aspectos técnicos econômicos relacionados foram novamente estudados, confirmando-se o interesse de se ter uma central de 500 MW(e) em meados da década de 1970, como a primeira central de um programa de complementação nuclear às centrais hidráulicas formadoras do

sistema em expansão. Será a USINA NUCLEAR DE ANGRA programada para entrar na rede em 1976 - 1977(12).

A capacidade energética total deverá atingir 116000 MW no ano 2000(12), sendo suprida até 1990, essencialmente por usinas hidráulicas. A capacidade delas entretanto, atingirá uma saturação ao nível de 37 000 MW aproximadamente, de 1992 em diante. A partir dessa data, a expansão da potência instalada será assegurada quase que exclusivamente por centrais nucleares do tipo LWR(reatores a água leve) que são preferidas às centrais nucleares do tipo ATR.(reatores térmicos avançados) e centrais a óleo(12). Assim é que o programa nuclear atingirá 50 000 MW no ano 2000, sendo que a taxa de instalação, lenta no início (8 500 MW entre 1977 e 1990), no período entre 1990 e 2000 exigirá uma média de 4 100 MW por ano.

Em prosseguimento, foram feitos estudos de estratégias de reatores, que venham satisfazer a demanda energética citada anteriormente, visando estabelecer a proporção ótima das diversas fontes de geração térmica que leva a custo de geração mínimo para o sistema(12). A figura 2.2 (cf. LEPECKI¹²) mostra o resultado de estudos da estratégia óleo+LWR+FBR. São então, pela figura 2.3 (cf. LEPECKI¹²), tem-se os resultados relativos a reprocessamento e ainda, fabricação de elemento combustível para a mesma estratégia. Assim é que em 1980 a necessidade em reprocessamento será de aproximadamente 50t/ano de combustível proveniente de reatores LWR, e em 1985 alcançará cerca de 180t/ano de combustível proveniente de reatores do tipo LWR e 10t/ano de combustível proveniente de reatores do tipo FBR(12).

Os resultados anteriores são fornecidos por trabalho realizado em 1973 por técnicos da ASPED(Assessoria de Planejamento e Desenvolvimento da Comissão Nacional de Energia Nuclear), e se referem como já mencionado a uma só estratégia (ÓLEO+LWR+FBR). No programa de trabalho da CNEN para 1972 (13), feito pela mesma ASPED há uma tabela interessante em relação à implantação das fases do ciclo do combustível

CBTN / DTD / IPR

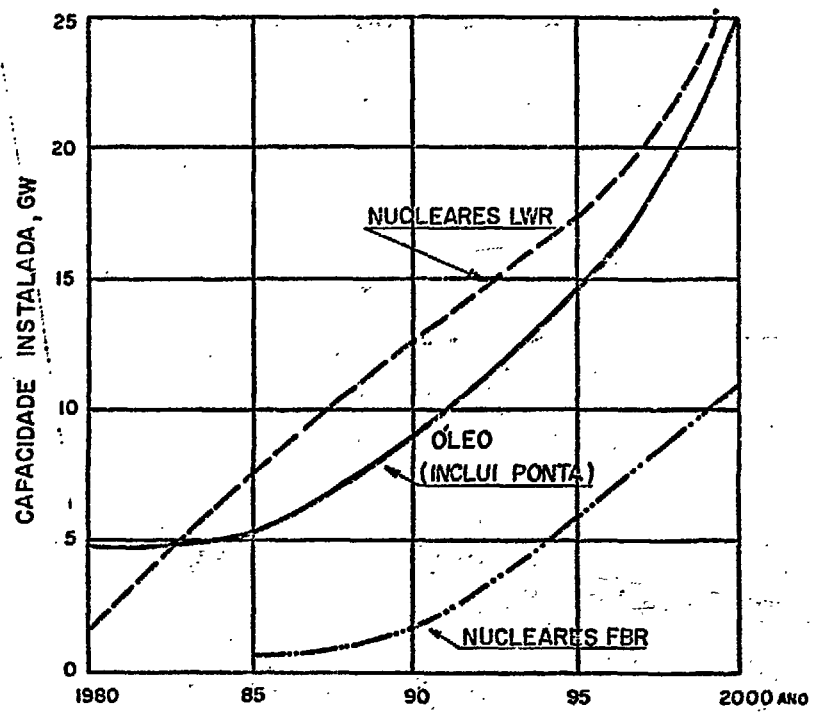


FIG. 2.2— ESTUDO DA ESTRATÉGIA ÓLEO + LWR + FBR

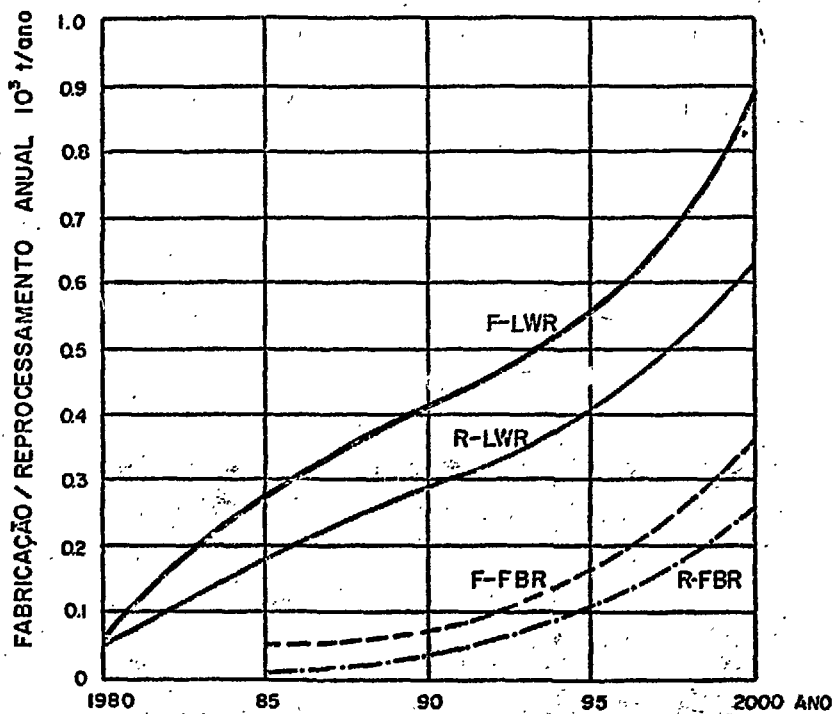


FIG. 2.3 — NECESSIDADE EM FABRICAÇÃO (F) E REPROCESSAMENTO (R) PARA O PROGRAMA DA FIGURA 2.2.

(v. tabela 2.1). Nela as previsões em necessidade de reprocessamento são de 200 t/ano para 1 985 e 1 000 t/ano para o ano 2 000, e para instalação da primeira usina prevê-se o ano de 1 988.

Resumidamente, tem-se que o problema do reprocessamento de combustíveis nucleares surgirá no Brasil, de acordo com previsões, no início da década de 1 980. Entretanto, por motivos de ordem econômica, a instalação da primeira usina só está prevista para 1 988.

TABELA 2.1

PRAZOS DE DECISÃO E IMPLANTAÇÃO DAS FASES DO CICLO DO COMBUSTÍVEL(*)

Fase do Ciclo	Necessidades		Capacidade mínima da usina	data de instalação 1ª Usina	Última data p/decisão	Pessoal p/operar 1ª Usina
	1985	2000				
U ₃ O ₈ (t/a)	1500	7800	1000	1982	1974/6	72
Conversão (UF ₆) (t/a)	2250	11700	2500/10000	1985	1977/9	80
Enriquecimento (difusão gasosa)	1250	4000	5000	2002	1992	1000
Enriquecimento (ultracentrífuga)	1250	4000	1000	1985	1975	300
Fabricação (t/a)	330	1250	300	1982	1974/6	150
Reprocessamento (t/a)	200	1000	300/1500	1988	1980/2	140

(*) - Ver referência (13).

2.4 - Dados econômicos

Em qualquer empreendimento de vulto, como o caso de um sistema de energia nuclear, são de notável importância os estudos econômicos. A partir deles, após desenvolvimento da técnica, é que se decidirá a implantação ou não de determinado processo. Em qualquer projeto, a viabilidade econômica é decisiva. É interessante, pois, fazer uma revisão, mesmo rápida, da economia do reprocessamento de combustíveis nucleares.

A economia da indústria química não é diretamente aplicável ao reprocessamento de elementos combustíveis de reatores de potência. As usinas químicas comuns produzem um produto vendável tendo um preço, que determina seu mercado, e que, por isso, tem uma influência direta no tamanho da fábrica a ser construída (14). O reprocessamento de combustíveis nucleares é um serviço cuja grandeza depende do crescimento da indústria da energia nuclear. Ou ainda, segundo THIRIET¹⁵ as usi-

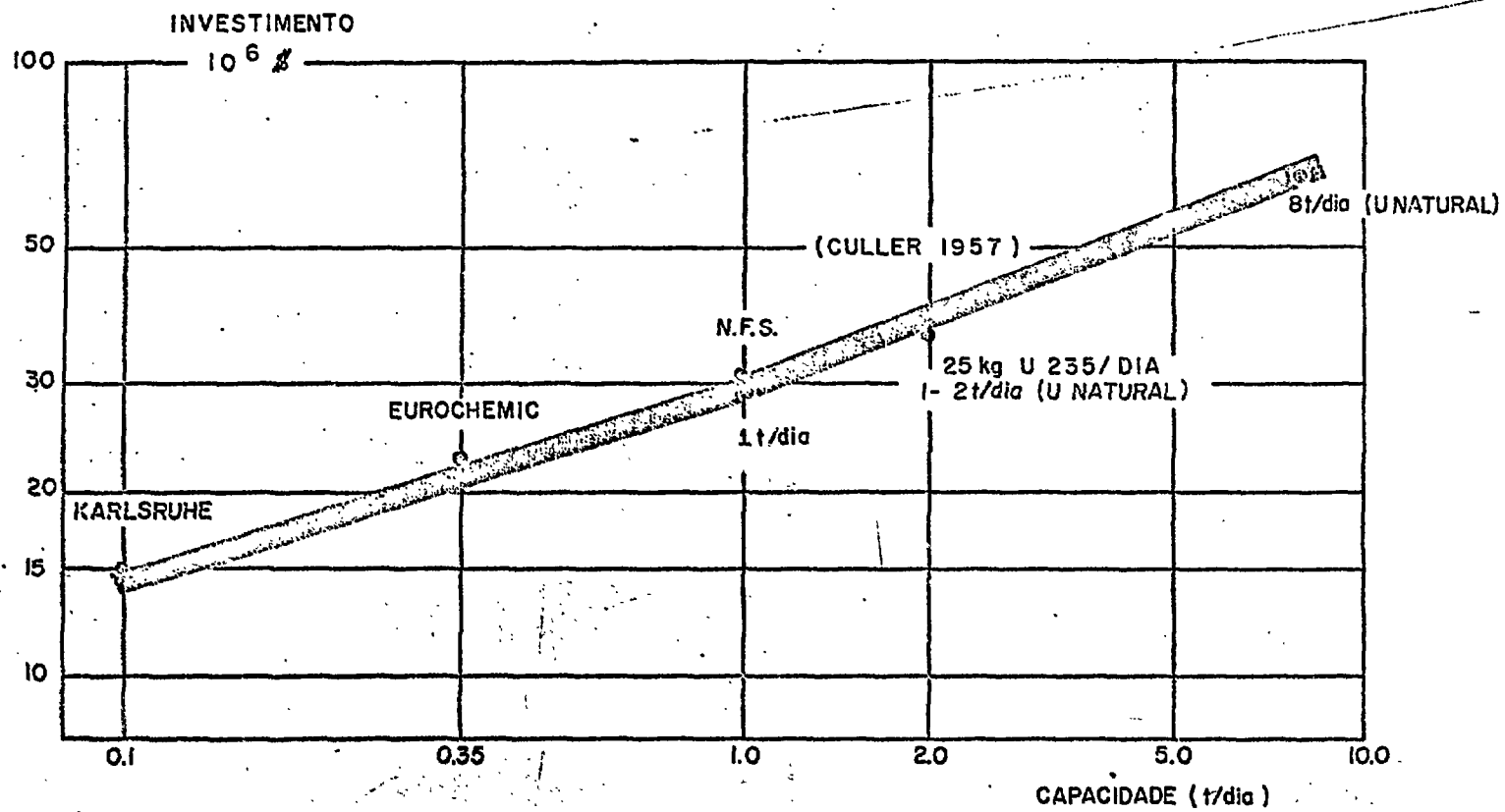


FIG. 2.4 - CUSTOS DE INVESTIMENTO DE USINAS DE REPROCESSAMENTO.

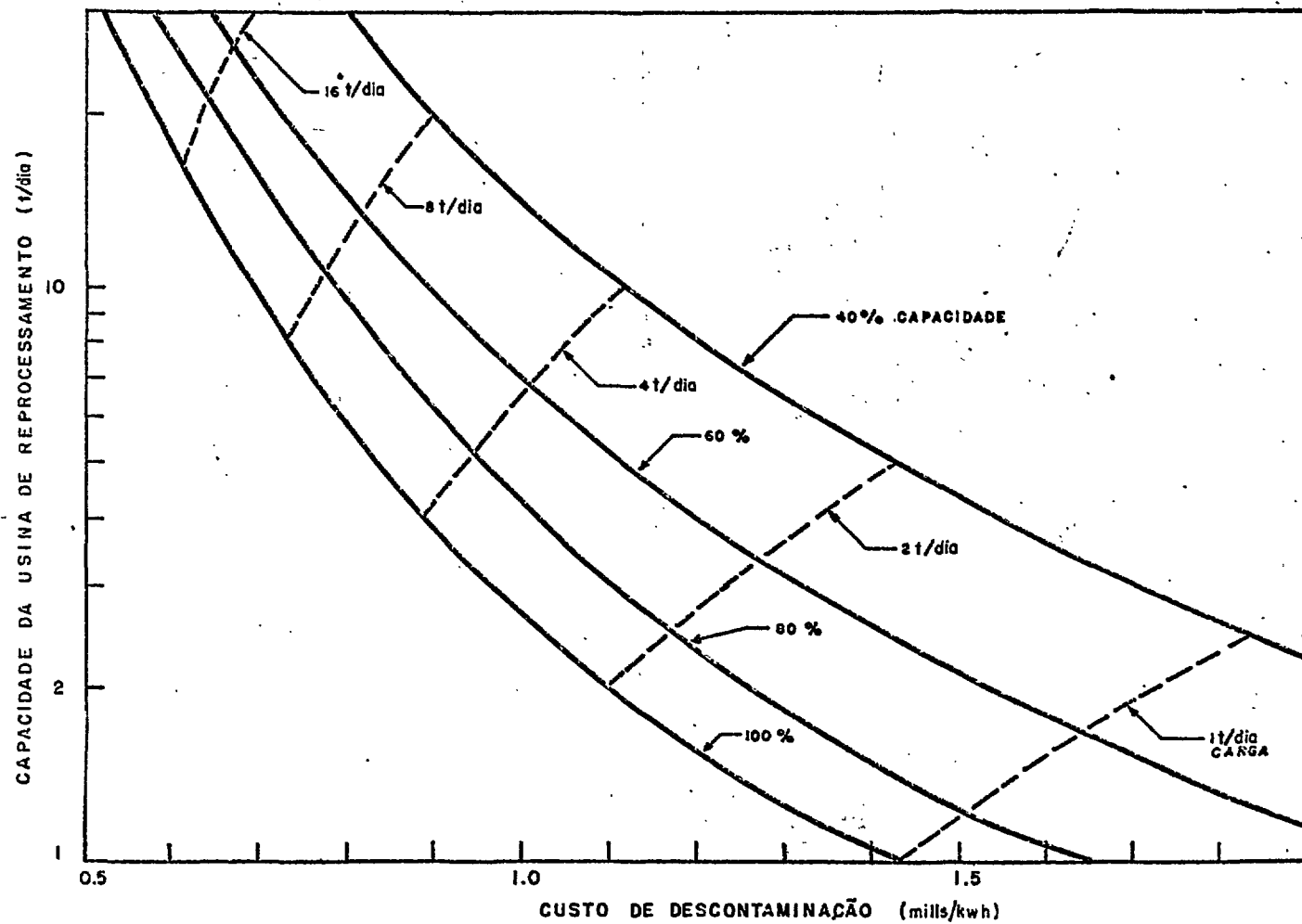


FIG. 2.5 - INFLUÊNCIA DA CARGA DA USINA SOBRE OS CUSTOS DE REPROCESSAMENTO

nas de reprocessamento, diferentemente da maioria das instalações industriais, não consistem de uma única fábrica produzindo um único produto (e os serviços gerais associados), mas de uma sequência de operações de manufatura ou processos intermediários, cada um relacionando uma função definida e geralmente uma função específica.

Em reprocessamento, os custos de investimento de capital e de operação são muito menos afetados pela capacidade da usina do que o são em usinas químicas convencionais por causa dos muitos custos envolvidos que não variam(14). Ainda assim, o investimento é altamente dependente da capacidade das instalações como conclui Guthrie (apud BARENDREGT¹⁶). Na figura 2.4 mostra-se um gráfico desenvolvido por ele, do investimento na usina de reprocessamento *versus* capacidade da mesma, e na figura 2.5 outro dos custos de reprocessamento contra a carga da usina. Este último é importante porque as quantidades de combustível aumentarão com a expansão da potência nuclear instalada. Vê-se pela figura 2.5 que os custos de reprocessamento permanecem os mesmos em uma usina de capacidade dupla com 40% de carga *versus* uma com carga 100%, mas são aproximadamente 30% mais altos do que na instalação maior com carga 100%.

Há, entretanto, alguma relutância em construir usinas grandes, principalmente devido à incerteza(16) de disponibilidade de combustível. Por outro lado, instalações de capacidades menores vão requerer a construção de outras em, relativamente, pouco tempo de funcionamento.

Os custos de funcionamento podem ser divididos em custo direto, de resíduos e despesas gerais(16). Os custos diretos das operações por dia parecem depender pouco do tamanho da usina e alcançam \$9/kg de U (nove dólares por quilograma de conteúdo de urânio) para a capacidade de 1 ton/dia(16).

Concluindo, para uma planta de 1 ton/dia de combustíveis

com baixo enriquecimento, o custo total estimado foi 31,8 milhões de dólares (14). Para Farrow (apud LONG¹⁴) total estimado também para uma usina de 1 ton/dia, não especificando o enriquecimento do combustível foi 43 milhões de dólares (custos de 1960).

CAPÍTULO III

MÉTODOS DE REPROCESSAMENTO

3.1 - Introdução

No estudo de reprocessamento de combustíveis nucleares foram desenvolvidos métodos por via úmida e via seca. Os primeiros estão tecnologicamente mais avançados, em especial as técnicas de extração por solvente, devido ao fato de terem sido os métodos inicialmente usa dos.

O primeiro método utilizado em reprocessamento foi o de precipitação. Os primeiros reatores em grande escala foram construídos durante a 2^a Guerra Mundial(14) e projetados para a produção de Pu²³⁹ para uso em armas nucleares. Assim, o único reprocessamento químico nece sário era a extração do plutônio do combustível irradiado de urânio na tural. Então, em 1943, foram propostos vários métodos para separar o plutônio, em proporções relativamente pequenas, do urânio e produtos de fissão. Escolheu-se, em face de uma série de razões, o método de preci pitação.

O processo do fosfato de bismuto, operado em escala industrial em Hanford (Washington), assim como outros processos de precipitação, teve sucesso na separação de plutônio mas não na recuperação de urânio. Após a 2^a Guerra Mundial, passada a necessidade urgente de produção de plutônio para fins bélicos, surgiu, também, o interesse da recuperação de urânio. Fizeram-se, então, pesquisas sobre muitos outros métodos de tratamento de combustível nuclear entre os quais se destacou o de extração por solvente. O seu princípio básico é que os nitratos de urânio e plutônio nos estados de oxidação mais altos são solúveis em certos líquidos orgânicos, principalmente éteres, ésteres e cetonas, que são imiscíveis com a água. Os nitratos de produtos de fissão, em geral, são solúveis (14) nestes solventes.

Observou-se, também, que processos envolvendo tratamento do combustível a altas temperaturas e possivelmente a reação de oxidação e redução poderia realizar perfeitamente a separação e purificação de urânio, plutônio e produtos de fissão. Surgiram, então, os métodos não-aquosos, como o de volatilização de fluoretos e o refinamento por fusão.

Segundo PASHLEY e SCHAPPEL¹⁷ os métodos aquosos de reprocessamento têm tido sucesso e se revelado suficientemente econômicos nesse setor da energia nuclear. Concluíram que os métodos por via seca se revelam um competidor econômico em potencial em relação aos primeiros, não estabelecendo entretanto as vantagens por estarem desenvolvendo trabalhos no assunto.

São frequentemente citadas (14, 18, 19) vantagens e desvantagens de uns e outros métodos mas elas são muito relativas, pois dependem do tipo do combustível, do "burn-up", do enriquecimento do combustível, do tipo de reator e de vários outros fatores. Uma vantagem marcante dos métodos aquosos, entretanto, são os altos fatores de descontaminação obtidos. No caso, por exemplo, de extração por solvente são da ordem de $1 \times 10^5 - 10^7$, enquanto que na destilação fracionada de clore

tos obtidos da cloretação do combustível de urânio irradiado, os estudos feitos(2) mostram ser aproximadamente 50 o fator de descontaminação. Em patente do JAERI(20) tem-se um método de cloretação com fatores de descontaminação mais altos, mas o maior valor registrado entre todas as experiências feitas foi 2×10^3 .

Por outro lado, os métodos via seca utilizam meios exclusivamente minerais, insensíveis às radiações, moderadores menos eficazes para os nêutrons que as soluções aquosas e possuindo, portanto, menos problemas de criticalidade. Além disso os produtos de fissão residuais ficam sob forma sólida, de estocagem mais fácil(21).

3.2 - Métodos aquosos

Os métodos aquosos que surgiram no reprocessamento de combustíveis nucleares foram baseados em mecanismos de precipitação, troca iônica e extração por solvente.

Os processos de precipitação foram os primeiros utilizados e resolveram o problema imediato de recuperação de plutônio, como citado anteriormente, mas não o de recuperação do urânio. Além disso, com o crescimento cada vez maior da indústria nuclear, um tal processo não seria conveniente. É operado em regime intermitente e exige instalações muito maiores que extração por solvente ou troca iônica (22) para determinada quantidade de material.

Os processos de extração por solvente, mais adequados a trabalhar com grandes quantidades de materiais resolveram satisfatoriamente o problema de separação de urânio, plutônio e produtos de fissão.

Passaram a ser objeto de pesquisas exaustivas, que deram origem a um grande desenvolvimento no setor, tanto no que se refere a técnicas do processo como em equipamento. Inclusive, promoveu melhorias em campos diferentes do nuclear. Devida sua grande importância a extração por solvente constituirá um capítulo à parte, neste trabalho.

A troca-iônica tornou-se mais importante como método complementar, em vista de ser mais conveniente a pequenas quantidades de material e baixas concentrações. É, assim, freqüentemente usado na purificação dos produtos finais de plutônio, urânio e outras substâncias, em sistemas de extração por solvente ou qualquer outra técnica.

3.2.1 - Precipitação

Como já se disse, foi o processo de fosfato de bismuto o método usado inicialmente em escala industrial no reprocessamento de combustíveis nucleares. Baseado na insolubilidade do fosfato de plutônio (IV) e no fato deste ser satisfatoriamente carregado pelo fosfato de bismuto, tornou-se obsoleto com o desenvolvimento dos processos de extração por solvente REDOX e PUREX.

Consiste da dissolução do combustível irradiado com ácido nítrico, tratamento da solução com um oxidante, para que se tenha todo o plutônio no estado IV, e com íon sulfato, para que o urânio se mantenha em solução (8). Estabelecem-se a seguir condições de precipitação do Pu, como fosfato, e do fosfato de bismuto, seu carreador. Este precipitado é dissolvido, novamente, em ácido nítrico e o plutônio é oxidado ao estado VI que fica em solução, enquanto os produtos de fissão (que tenham acompanhado inicialmente o Pu-IV na precipitação) são precipitados outra vez, assim como o fosfato de bismuto. A solução de plutônio passa por vários ciclos de precipitação e de dissolução. No último estágio de descontaminação é usado o fluoreto de lantânio como coprecipitante (8).

3.2.2 - Troca Iônica

As técnicas de separação de metais por meio de troca iônica foram inicialmente conhecidas para elementos de propriedades diferentes. Em 1947, pela divulgação de trabalhos sobre separação de elementos de fissão, tornaram-se conhecidas as grandes possibilidades das técnicas para metais semelhantes(23).

SAMUELSON²³, em seu livro sobre o assunto lembra a dificuldade da separação de terras raras pelo fato de terem propriedades químicas muito semelhantes e mostra como a troca iônica resolve satisfatoriamente o problema. Trata também dos actinídeos, abordando tudo isto, entretanto, em escala de laboratório.

Segundo BENEDICT⁸, processos completos de troca-iônica, para recuperação e purificação de urânio irradiado, têm sido estudados somente em escala de laboratório e piloto.

KRAUS e NELSON²⁴, de Oak Ridge National Laboratory, fizeram estudos em troca aniônica dos produtos de fissão e urânio. Descrevem propriedades de adsorção destes elementos em diversos meios.

Um exemplo de usina piloto é a de Chalk River, Canadá (22), de capacidade diária de 100 lb. de urânio, e cuja finalidade é o estudo das variáveis do processo na separação de plutônio de urânio irradiado. Numa descrição rápida, o processo de constitui do seguinte: a solução nítrica do material irradiado alimenta uma coluna de troca aniônica, na qual o Pu(IV) é absorvido e a maior parte do urânio e produtos de fissão seguem no efluente; a coluna é lavada com solução de HNO_3 para remover resíduos de U e produtos de fissão; a seguir, o plutônio é eluído com uma solução diluída de nitrato de hidroxilamina, após ter sido reduzido a Pu (III); o plutônio é submetido a um segundo ciclo igual ao primeiro.

Para Aikin (apud WELLS e PEPPER²²) um processo como o

descrito anteriormente é competitivo com processos de extração por solvente para usinas de até 100 toneladas de urânio por ano. Poderia ser útil para certas aplicações especiais e específicas, mas não numa usina de grande escala e versátil.

LONG²³ considera que o uso mais importante da troca iônica no reprocessamento é como um processo "tail end", ou seja, uma etapa opcional aplicada somente a bateladas de produto que não estejam dentro das especificações. Os diversos processos de recuperação de material físsil geralmente produzem uma solução nítrica diluída daquele material. Antes de ser convertido a metal, ele deve ser concentrado e separado de produtos de fissão e de corrosão residuais. Vários métodos são propostos nesta etapa: precipitação, extração por solvente, evaporação e troca-iônica, sendo este último o preferido.

3.3 - Métodos não-aquosos

Um dos fatos marcantes do interesse despertado por esta classe de métodos de reprocessamento foi a redução do custo do estoque de combustível, decorrente da possibilidade de tratar o material após curto tempo de resfriamento(14). Além disso, a possibilidade de simplificar o grande número de etapas ou operações que caracterizam de modo geral os métodos de reprocessamento aquoso.

Geralmente os métodos não-aquosos são classificados em:

- processos de volatilização,
- processos pirometalúrgicos,
- processos piroquímicos.

Convém observar que nos métodos pirometalúrgicos sempre está envolvida uma fase líquida metálica, o que exige altas temperaturas. Nos métodos piroquímicos, desenvolvidos inicialmente para combustíveis de carburetos e óxidos, incluem-se nitração-carburetação, oxidação-redução e eletrólise em sais fundidos(14). Às vezes estes dois termos - pirometalúrgico e piroquímico - são usados sem distinção ou incluídos no termo mais geral - piroprocessos(27).

3.3.1 - Processos de volatilização de haletos

Tais processos se baseiam nas diferenças de volatilidade e estabilidade dos haletos dos diversos elementos que compõem o combustível nuclear irradiado. Tem-se estudado o problema com iodetos, cloretos e fluoretos, sendo estes últimos considerados por muitos como de maior interesse, ao se levar em conta a recuperação de produtos puros e o desenvolvimento da tecnologia no setor(28).

3.3.1.1 - Volatilização de fluoretos

As propriedades físicas e químicas dos fluoretos voláteis de urânio e plutônio é que tornam possível sua separação dos produtos de fissão, que, em sua maioria, formam fluoretos não voláteis. Alguns, como quase todos os isótopos de meia-vida longa ficam no resíduo da fluoretação. Os compostos voláteis podem ser separados do UF_6 por destilação ou por adsorção-dessorção(28).

Os agentes fluoretantes usados são flúor e fluoretos de cloro e de bromo(28). Devido à dificuldade de remoção do calor desenvolvido na reação com flúor gasoso, os outros agentes são preferíveis, visto que são líquidos à temperaturas e pressões que dão taxas de reação satisfatórias(8).

Há ainda o processo Nitroflúor, incluído nesta classe de métodos, que é baseado na dissolução do combustível em soluções de HF anidro contendo agentes complexantes na forma de N_2O_4 , N_2O_3 ou NOF. Tais soluções dissolvem uma grande variedade de combustíveis devido à reatividade do íon nitrosil(29).

BARGHUSEN²⁹ menciona alguns trabalhos experimentais de processos de volatilização em tipos diferentes de combustíveis, como ligas de urânio altamente enriquecido, combustíveis de baixo enriquecimento (UO_2), e ligas diversas.

3.3.1.2 - Volatilização de cloretos

Baseia-se nas diferenças de volatilidade de cloretos de urânio e de produtos de fissão. Como há mais cloretos voláteis do que fluoretos, maior número de elementos podem ser volatilizados com agentes cloretantes. Isto torna mais difícil a separação de HCl_4 , UCl_5 ou UCl_6 de cloretos voláteis de materiais estruturais e de produtos de fissão, além do fato de haver entre estes componentes superposição de faixas de pressão de vapor(26).

Um agente eficiente na formação de cloretos é o tetracloreto de carbono. No caso, por exemplo, de combustíveis de dióxido de urânio puro oxida-se o material a U_3O_8 , cloretando-se em seguida com CCl_4 e Cl_2 . O urânio e alguns produtos de fissão são volatilizados. Para alguns tipos de ligas é usado HCl gasoso como agente cloretante(26).

3.3.2 - Processos pirometalúrgicos

Segundo LONG²⁶ estes processos não removem muitos dos produtos de fissão nem necessitam disto, visto que estão sendo desenvolvidos para combustíveis de reatores rápidos, para os quais o efeito de

formação de "veneno de nêutrons" não tem, relativamente, grande importância.

As técnicas pirometalúrgicas propostas e estudadas em laboratório exigem manuseio e refabricação remotos do urânio e plutônio processados(8) devido aos baixos fatores de descontaminação que fornecem.

3.3.2.1 - Refinamento por fusão

Baseia-se na volatilidade de alguns produtos de fissão e na estabilidade dos óxidos de outros(19).

Consiste simplesmente da fusão do combustível em um cadinho de óxido e em mantê-lo fundido durante várias horas. Neste período a purificação é feita por vaporização dos gases nobres e outros elementos voláteis como césio, e por oxidação seletiva dos elementos altamente eletropositivos, como as terras raras, que formam uma camada nas paredes do cadinho. O metal purificado é vertido num molde de grafite, na forma de lingote. Note-se que os produtos de fissão metais nobres não são removidos(27,30).

O refinamento por fusão é usado para reprocessar o combustível do núcleo do "Second Experimental Breeder Reactor (EBR-II)", e isto foi considerado uma grande conquista no campo dos métodos pirometalúrgicos de reprocessamento(27).

3.3.2.2 - Extração por solvente

Há dois tipos básicos de processos de extração, um que utiliza como solvente sais fundidos e outro que usa metais líquidos(19).

Nos estudos feitos com um sistema líquido de urânio-bis_{mut}(19), o material é posto em contacto com uma mistura salina constituída de $MgCl_2$, NaCl e KCl. O cloreto de magnésio funciona como agente cloretante e oxida alguns produtos de fissão. Os cloretos de produtos de fissão dissolvem na fase salina, separando-se então a solução de combustível purificada, que depois de tratamentos adequados é enviada novamente ao reator. A solução salina fundida dos produtos de fissão é estocada.

Segundo BENEDICT⁸ tetrafluorato de urânio dissolvido em um carreador fundido $LiF-CaF_2$ é capaz de retirar plutônio de urânio irradiado também no estado líquido.

Nos processos em que o extrator é um metal líquido pode-se usar a prata, magnésio, cobre, cério ou lantânio. A prata e o magnésio são os mais intensamente estudados e apresentam ótimas possibilidades de extração de plutônio. Os produtos de fissão de extração mais difícil são o rutênio e o molibdênio(8).

3.3.2.3 - Cristalização fracionada

O combustível irradiado é dissolvido em um metal líquido de baixo ponto de fusão. A solução obtida é resfriada promovendo a cristalização de urânio, tório ou plutônio, actinídeos em geral, como compostos intermetálicos com o metal solvente(31).

Os compostos formados são separados da solução por filtração ou decantação devendo ser posteriormente tratados por volatilização ou outro método adequado para recuperação do material de interesse na forma conveniente (31).

Os metais mais amplamente estudados como solvente são zinco, cádmio, magnésio, chumbo, mercúrio, bismuto e alumínio. O zinco

fundido é um solvente para a maioria dos combustíveis e materiais estruturais(26).

3.3.3 - Processos Piroquímicos

3.3.3.1 - Processo AIROX (Atomic International Reduction Oxidation Process)

Tem como objetivos principais o reenriquecimento e re fabricação do elemento combustível. Envolve um processo de oxidação seguida de redução.

O material UO_2 é oxidado a U_3O_8 e novamente reduzido a UO_2 . A oxidação acarreta tal aumento de volume no óxido, que ele é pulverizado. O óxido se separa, então, do revestimento, que foi previamente perfurado, de polegada em polegada, em toda sua extensão. Deve-se, ainda, submeter o óxido obtido a outros processos de oxidação-redução a fim de se obterem boas propriedades de sinterização para refabricação de pastilhas. Terminado este tratamento o dióxido de urânio é enriquecido em U^{235} , seguindo-se, então, a fabricação das pastilhas(26).

Alguns produtos de fissão são removidos por volatilização ou outros mecanismos, apesar de não ser a descontaminação um objetivo deste processo(26).

3.3.3.2 - Eletrorefinamento

O combustível na forma de óxido é dissolvido em um cloreto fundido, ou numa mistura de cloretos, e então recuperado eletroliticamente. As reações são efetuadas bem abaixo dos pontos de fusão dos óxidos, ainda que dêem produtos cristalinos de densidades próximas das teóricas(26).

Utiliza-se ânodo de grafite e cátodo de manganês, que forma uma liga com urânio. Durante a eletrólise o urânio atravessa o eletrólito e se deposita no cátodo. A liga urânio-manganês formada é retirada do compartimento do cátodo sendo o manganês separado do urânio por destilação a vácuo(8).

O plutônio deve permanecer no eletrólito como PuCl_3 , que pode ser recuperado por volatilização. No ânodo há desprendimento dos gases raros e deposição dos produtos de fissão Ru, Zr, Nb, Mo. Os produtos de fissão metais ativos tendem a aumentar no banho salino(8).

Já foram feitos testes em laboratório e em escala piloto, havendo ainda muito a se estudar e desenvolver para aplicações industriais.

3.4 - Conclusão

A tabela 3.1, a seguir, publicada por ROBERTS³² dá uma idéia da situação dos diversos métodos de reprocessamento.

T A B E L A 3.1

RESUMO DO DESENVOLVIMENTO DO REPROCESSAMENTO AQUOSO E NÃO-AQUOSO

PROCESSO	" S T A T U S "
<p style="text-align: center;">Aquoso (Extração por solventes)</p>	<p>Experiências de longo tempo em grandes usinas pertencentes aos governos nos Estados Unidos, Reino Unido, França etc.</p> <p>Usinas comerciais em operação para combustíveis de reatores de potência atuais.</p> <p>Trabalhos bem adiantados sobre aplicação a reatores com versores avançados.</p> <p>Trabalhos sobre reprocessamento de combustíveis de FBR com tempo curto de resfriamento estão ainda nos estágios iniciais.</p>
<p style="text-align: center;">Volatilidade de fluoretos</p>	<p>Desenvolvimento avançado em laboratório. Iniciados estudos em escala piloto. Seus problemas incluem comportamento do plutônio e manutenção de equipamentos.</p> <p>É promissor economicamente, embora qualquer vantagem sobre o processo aquoso esteja na faixa das atuais incertezas.</p> <p>Pode ser adaptável a combustíveis FBR.</p> <p>Projetos para MSR (Molten Salt Reactor) admitem o método de volatilidade em ciclo fechado (reprocessamento e refabricação do combustível) de sais do núcleo e do envoltório</p>
<p style="text-align: center;">Piroquímico e Pirometalúrgico</p>	<p>Um processo pirometalúrgico de ciclo fechado, em pequena escala, operado remotamente está agora em uso para reciclo de combustível EBR-II (Second Experimental Breeder Reactor). Processos piroquímicos avançados para combustíveis cerâmicos e oferecendo fatores de descontaminação mais altos estão agora em estágios de desenvolvimento em laboratório e escala industrial. São processos de potencial econômico atrativo para reprocessamento em ciclo fechado de combustível FBR, embora seja grande a incerteza nas estimativas atuais.</p>
<p style="text-align: center;">Híbrido</p>	<p>A usina GE combina processos aquoso e de volatilidade em série. Outras combinações de processos podem oferecer vantagens para tipos específicos de combustível.</p>

CAPÍTULO IV

EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

4.1 - Introdução

A extração por solvente é a separação dos constituintes de uma solução líquida pelo contacto com outro líquido insolúvel. Quando esses constituintes se distribuem entre as duas fases líquidas, de maneiras diferentes, obtém-se um determinado grau de separação. A separação pode ser melhorada pelo uso de contactos múltiplos (33).

O coeficiente de distribuição, definido a seguir, caracteriza o comportamento de cada constituinte no sistema:

$$\text{C.D.} = \frac{\text{concentração do componente na fase orgânica}}{\text{concentração do componente na fase aquosa}}$$

Em todo processo de extração consideram-se quatro fluxos importantes:

ALIMENTAÇÃO: solução original da qual se extrairão os diversos componentes;

SOLVENTE: líquido que entra em contacto com a alimentação;

EXTRATO : solvente rico no produto da operação;

REFINADO: líquido residual do qual se removeu o soluto(33).

O sistema mais simples de extração por solvente é constituído por um soluto que pode ser um eletrólito, e que se distribui entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. Tem-se, neste caso, três componentes: água, solvente orgânico e o eletrólito. Cada fase contém, geralmente, todos os três componentes(34).

Aparecem, entretanto, com muita frequência, sistemas multicomponentes, nos quais a solução de alimentação contém mais de duas substâncias, ou o solvente é uma mistura, ou então ocorrem as duas situações anteriores. Além disso, pode haver sistemas com dois solventes, cada um contendo várias substâncias(35).

Também nesse caso, pode-se esperar que, de modo geral, encontrar-se-ão todos os componentes em cada fase da mistura em equilíbrio.

Conclui-se, de tudo isso, que em extração é essencial o estudo de equilíbrio de fases. Faz-se então, a seguir, uma revisão superficial dos sistemas líquidos, e um estudo de sistemas de extração, dando-se maior atenção a extração fracionada, que é o processo tratado em cálculos neste trabalho. Todo o estudo feito, neste capítulo, se ba seia essencialmente em TREYBAL^{33,35}.

4.2 - Equilíbrio em sistemas líquidos

Os estudos de equilíbrio em sistemas líquidos constituem a base de qualquer problema de separação líquido-líquido, ou seja, de extração por solvente.

4.2.1 - Sistemas Binários

Os sistemas binários de interesse são os de componentes parcialmente miscíveis, considerados, às vezes, na prática, como imiscíveis. Uma representação gráfica de mistura binária, é mostrada na figura 4.1 (cf. TREYBAL³⁵), onde a curva KDM mostra a variação das composições das soluções saturadas de B em A com a temperatura e a curva LGM, das soluções saturadas de A em B. Qualquer ponto da área acima das curvas representa uma mistura constituída de uma só fase líquida. Abaixo das curvas os pontos representam misturas que formam duas fases líquidas se saturando mutuamente. Assim, numa mistura de composição total e tempe

ratura dadas pelo ponto S, as duas soluções saturadas formadas (soluções conjugadas) são as correspondentes aos pontos D e G. A reta DG é denominada linha de amarração (tie-line). Toda mistura cuja composição total esteja em DG formará as mesmas soluções saturadas D e G no equilíbrio; as quantidades relativas destas soluções, entretanto, vão depender da composição total.

As solubilidades de A em B e de B em A, no caso da figura 4.1 (cf. TREYBAL, op.cit.), vão aumentando com a temperatura, até que as duas soluções conjugadas se tornem idênticas. A temperatura em que isto ocorre se denomina temperatura crítica de dissolução (ponto M). É a temperatura acima da qual as misturas A e B em quaisquer proporções, formam somente uma fase líquida.

Outros exemplos de sistemas binários são mostrados nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 (cf. TREYBAL, op.cit.). Note-se que os sistemas das figuras 4.1, 4.2 e 4.3 não são traçados à pressão constante e sim à pressão de vapor de equilíbrio da mistura dos dois componentes.

4.2.2 - Sistemas Ternários

As concentrações nestes sistemas costumam ser descritas graficamente por coordenadas triangulares equiláteras. Utiliza-se a propriedade do triângulo equilátero de que a soma das distâncias de qualquer ponto do triângulo aos três lados é igual a sua altura. Daí, considera-se que a altura representa a composição 100% e as distâncias aos três lados as porcentagens ou frações dos três componentes.

Como nos sistemas binários, o efeito da pressão sobre as condições de equilíbrio é relativamente insignificante. Assim, já é de grande utilidade uma representação gráfica que indique as composições a determinadas temperaturas; as primeiras em coordenadas triangulares, como visto antes, e a temperatura em ângulo reto ao plano do triângulo,

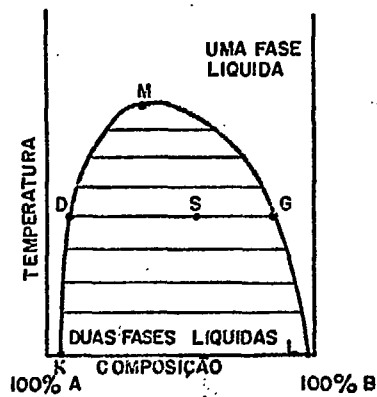


FIG. 4.1 COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO EM UM SISTEMA DE DOIS COMPONENTES COM UMA TEMPERATURA CRÍTICA SUPERIOR DE DISSOLUÇÃO.

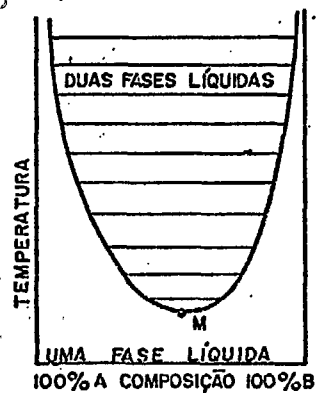


FIG. 4.2 COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO EM UM SISTEMA DE DOIS COMPONENTES COM UMA TEMPERATURA CRÍTICA INFERIOR DE DISSOLUÇÃO.

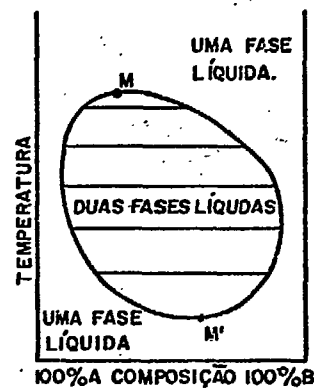


FIG. 4.3 COMPOSIÇÕES DE EQUILÍBRIO EM UM SISTEMA DE DOIS COMPONENTES COM TEMPERATURAS CRÍTICAS SUPERIOR E INFERIOR DE DISSOLUÇÃO.

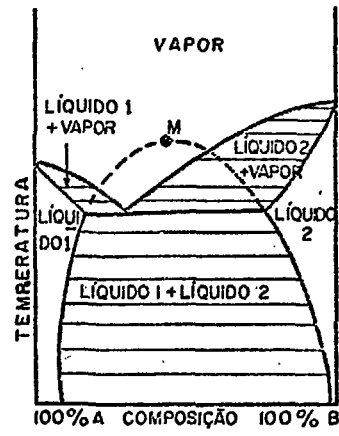


FIG. 4.4 — COMPOSIÇÕES DE EQUÍBRIO EM UM SISTEMA DE DOIS COMPONENTES À PRESSÃO REDUZIDA.

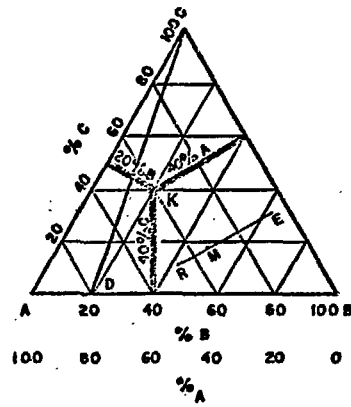


FIG. 4.5 — COORDENADAS TRIANGULARES EQUILÁTERAS.

o que forma uma figura prismática. Na prática consideram-se sempre seções isotermas de diagramas espaciais.

Veja-se, então, a figura 4.5 (cf. TREYBAL³³) onde cada vértice representa um componente puro. Se K representa uma mistura, sua distância à base AB representa a porcentagem de C nesta mistura, e as distâncias às bases AC e CB, as porcentagens de B e A, respectivamente. Qualquer ponto sobre um lado do triângulo representa uma mistura binária. O ponto D, por exemplo, é uma mistura que contém 80% A e 20% B. Quando se adicionam R kg de uma mistura a E kg de outra, a mistura formada é representada pelo ponto M, na reta RE tal que

$$\frac{R}{E} = \frac{ME}{RM} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R}$$

A composição no ponto M pode também ser calculada por balanços de material.

Determinados tipos de sistemas ternários são de maior interesse para a extração por solvente. Na figura 4.6 (cf. TREYBAL³³) representou-se um sistema no qual um líquido (C) é completamente solúvel nos outros dois (A e B) e estes são parcialmente solúveis entre si. A curva LRPEK é a curva de solubilidade binodal e indica a variação em solubilidade das fases ricas em A e B pela adição de C. Qualquer mistura fora desta curva é uma solução homogênea, ou seja, constitui-se de uma só fase líquida. Abaixo da curva, qualquer ponto indica uma mistura com duas fases líquidas saturadas imiscíveis. Por exemplo, o ponto M representa uma mistura que formará duas fases líquidas saturadas cujas composições de equilíbrio são indicadas por R e E. A reta RE é uma linha de amarração e deve necessariamente passar por M. As linhas de amarração vão diminuindo à medida que a concentração de C aumenta até que se tornem um ponto crítico onde as duas camadas líquidas formadas têm densidades e composição idênticas. Este ponto (P) é definido por valores fixos de temperatura e pressão. Ainda na mesma figura (b) tem-se a

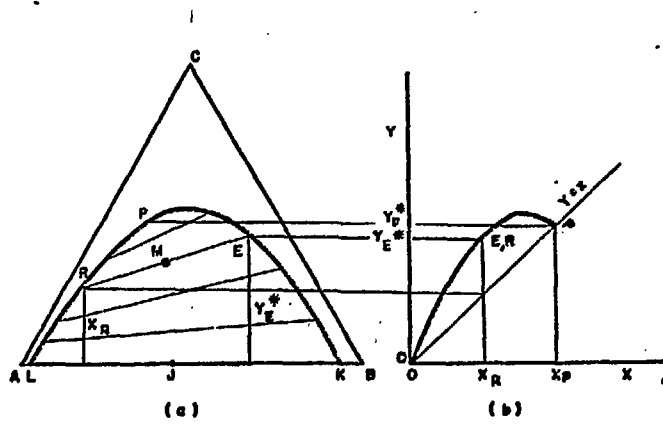


FIG. 4.6 — SISTEMA DE TRÊS LÍQUIDOS, A e B PARCIALMENTE MISCÍVEIS.

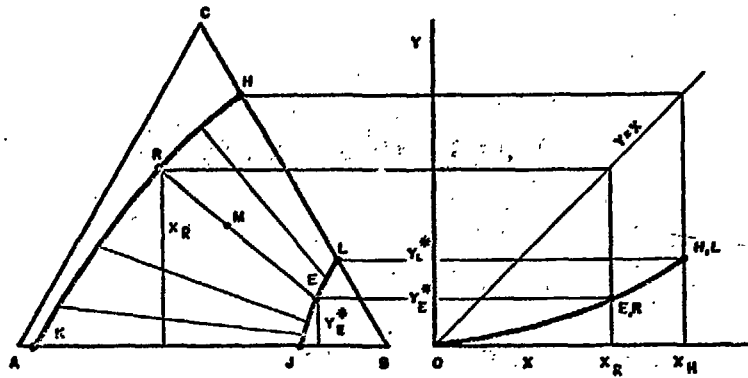


FIG. 4.7 — SISTEMA DE TRÊS LÍQUIDOS, A-B e B-C PARCIALMENTE MISCÍVEIS.

curva de distribuição para o componente C, sendo obtida quando se loca a concentração de C em A *versus* concentração de C em B.

Uma isoterma típica de um sistema com dois pares (AB e BC) de líquidos parcialmente miscíveis, é mostrado a seguir (figura 4.7 - cf. TREYBAL³³), juntamente com a curva de distribuição de um dos componentes (C). Os pontos K e J representam as solubilidades mútuas de A e B, e H e L, as de B e C. As curvas KRH e JEL são as curvas de solubilidade ternária. Pontos situados fora da área compreendida entre estas duas curvas representam misturas, que formam soluções líquidas homogêneas de uma só fase. Aqueles situados na área citada, como M, são misturas apresentando duas fases líquidas (E e R) em equilíbrio, cujas composições são dadas pelo ponto E e R, ligados pela linha de amarração.

A seguir será considerado um sistema em que há formação de três pares de líquidos parcialmente miscíveis, caso relativamente raro (fig. 4.8 - cf. TREYBAL³⁵). Distinguem-se nele três regiões (2L) de misturas de dois líquidos em equilíbrio. As linhas de amarração indicadas são esquemáticas e servem para indicar a natureza geral das concentrações em equilíbrio(34).

Finalmente, a figura 4.9 (cf. TREYBAL³³) descreve o sistema de dois líquidos parcialmente miscíveis e um sólido. Ocorre isoterma deste tipo quando o sólido não forma compostos, tais como hidratos com os líquidos. Pontos nas regiões AKDH e BLGJ são soluções líquidas homogêneas e na região HDGJ são misturas com duas fases líquidas. Na mistura M, por exemplo, formada pela adição do sólido C aos líquidos insolúveis H e J, as fases líquidas em equilíbrio serão R e E, sendo RE uma linha de amarração. As misturas ternárias na região CDG formam três fases, o sólido C e as soluções líquidas saturadas D e G.

Entre os sistemas mencionados, o mais comumente encontrado em extração por solvente é o primeiro, correspondente à fig. 4.6.

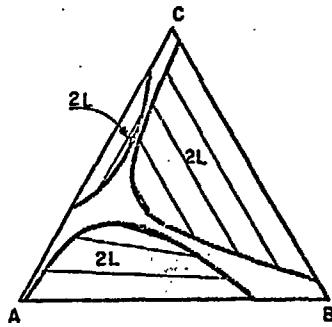


FIG. 4.8 — SISTEMA COM TRÊS PARES DE LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS (29°C).

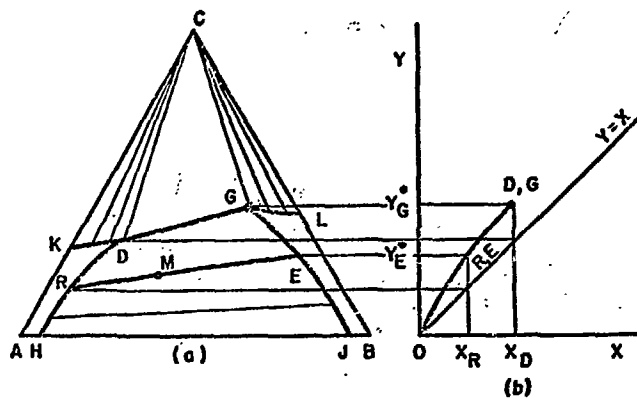


FIG. 4.9 — SISTEMA DE DOIS LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS A, B e UM SÓLIDO C.

4.2.3 - Sistemas multicomponentes

A representação do equilíbrio nestes sistemas requer gráficos tridimensionais, sendo que no caso de mais de quatro componentes torna-se extremamente difícil. O problema pode ser simplificado pelo uso de curvas de distribuição para cada soluto, à semelhança do que se vê para um soluto na figura 4.6 (cf. TREYBAL³³). Um tetraedro regular representa satisfatoriamente um sistema de quatro componentes (ver fig. 4.10 - cf. TREYBAL³³).

Um ponto situado dentro do tetraedro (numa de suas faces, eixo ou vértice) representa a composição do sistema. As concentrações são dadas pelas distâncias do ponto às faces do tetraedro⁽³⁶⁾. Os seus vértices correspondem aos componentes puros, os eixos aos respectivos sistemas binários e as faces aos sistemas ternários.

Quando necessário, a projeção ortogonal sobre uma das faces torna possível a construção geométrica com as coordenadas triangulares planas. Sejam X_A , X_B , X_C e X_D as respectivas porcentagens de A, B, C e D no ponto P, e P' sua projeção na face ABC. A posição de P' pode ser definida pelas porcentagens de A, B, C e D, ou seja, por X'_A , X'_B , X'_C e X'_D . Demonstra-se que :

$$X'_A = X_A + X_D/3$$

$$X'_B = X_B + X_D/3$$

$$X'_C = X_C + X_D/3$$

Um exemplo interessante é o sistema clorofórmio - acetona-ácido acético-água (v. fig. 4.11 - cf. TREYBAL³⁵). A curva binodal MJLRK indica os dados de solubilidade para o ternário clorofórmio-ácido acético-água, e JR uma linha de amarração deste sistema. Analogamente, a curva MUNVK é a binodal do ternário clorofórmio-água-acetona e UV uma linha de amarração. O volume limitado por estas curvas binodais

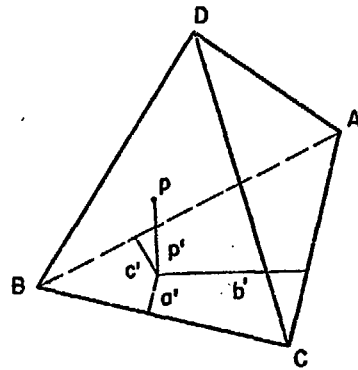


FIG. 4.10—REPRESENTAÇÃO TETRAÉDRICA DE SISTEMAS QUATERNÁRIOS.

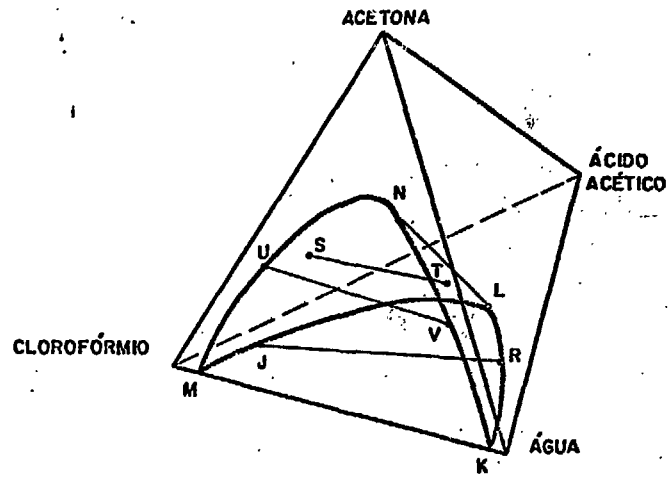


FIG. 4.11—REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA CLOROFÓRMIO—ÁGUA — ÁCIDO ACÉTICO—ACETONA, A 25 °C.

é a região quaternária na qual os pontos representam misturas com duas fases. ST é uma das linhas de amarração quaternárias, sendo definida pela interseção do plano que passa por UV (linha de amarração ternária) e pelo vértice do ácido acético, com aquele que contém JR e passa pelo vértice da acetona. Na região fora do volume citado, mas dentro da pirâmide, os pontos representam misturas constituídas de uma só fase.

O sistema descrito mostra excepcional sensibilidade nas relações entre os equilíbrios ternários e quaternários, havendo muitos outros de comportamento semelhante, o que entretanto não acontece de modo geral. Os cálculos gráficos, por isso, são sempre difíceis de se efetuar nestes diagramas, tendo sido sugeridos métodos de cálculo, diferentes dos que utilizam as projeções ortogonais.

Seja agora a figura 4.12 (cf. TREYBAL³⁵), onde B e C são solutos que se distribuem entre os solventes imiscíveis A e D. As concentrações em equilíbrio de B e C dão origem a curvas como as da figura 4.13 (cf. TREYBAL³⁵), onde se vê a distribuição de B a diversas concentrações de C na fase rica em D, e a distribuição de C a diversas concentrações de B na fase rica em D. Quando as concentrações totais dos solutos são pequenas, as distribuições de B e C são independentes entre si, e cada um só terá uma curva de distribuição.

A figura 4.14 (cf. TREYBAL³⁵) representa um sistema quaternário do tipo já mostrado na figura 4.11, ou seja, que contém um só par solúvel parcialmente. Os sistemas ternários representados nas faces ABD e ACD são do tipo visto anteriormente (figura 4.6). A curva MP'T é uma seção com X_B constante e $mp't$, sua projeção sobre a base ACD. A curva PP'P'' une os pontos críticos do sistema. NT é uma linha de amarração no sistema ternário ABD e nt , sua projeção; KL é uma linha de amarração quaternária e kl , sua projeção. As linhas de amarração, nascendo na curva TLP', entre T e P', vão terminar na curva NKP' (tracejada), cuja projeção é nkp' .

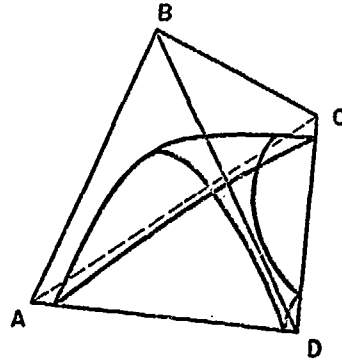


FIG. 4.12 — SISTEMA QUATERNÁRIO COM DOIS BINÁRIOS IMISCÍVEIS.

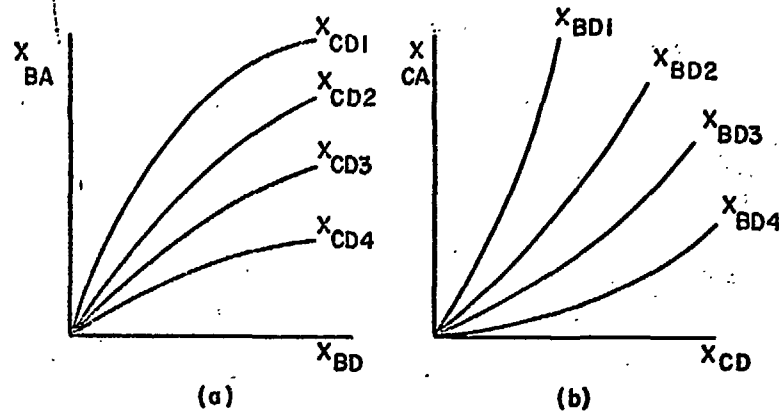
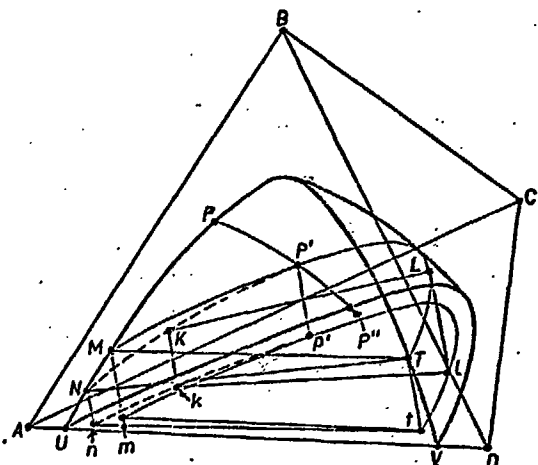
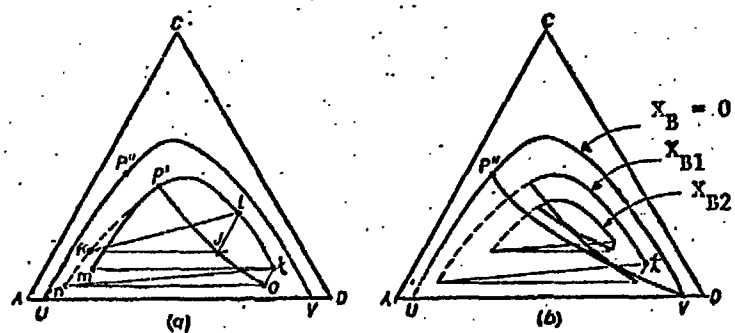


FIG. 4.13 — DISTRIBUIÇÃO EM SISTEMAS QUATERNÁRIOS



ISOTERIA QUATERNÁRIA

Figura 4.14



CORRELAÇÕES DE LINHAS DE INTERCONEXÃO EM SISTEMAS QUATERNÁRIOS

Figura 4.15

Na figura seguinte (4.15 - cf. TREYBAL³⁵) vê-se que é possível traçar uma curva de correlação $p'JO$ de linhas de amarração, como para os diagramas ternários. Repetindo-se o processo para outras seções do diagrama quaternário, com valores diferentes de X_B (fig.4.15-b), pode-se localizar, em projeção, um grupo de curvas de correlação de linhas de amarração tão completo quanto permitam os dados disponíveis.

Quando um sistema multicomponente e de duas fases alcança o equilíbrio, pode-se esperar, no caso geral, que em cada fase da mistura se encontrará todos os componentes. Na prática, é muito difícil obterem-se dados de equilíbrio para sistemas com mais de quatro componentes, mesmo a temperatura e pressão constantes. É que se dispõe de poucos diagramas de fases de sistemas quaternários, e muito menos ainda, de sistemas para maior número de componentes. Pode-se, entretanto, manusear razoavelmente gráficos de extração em sistemas quaternários e superiores. Estes últimos podem ser considerados, para todos os fins práticos, formados por dois solventes praticamente insolúveis, nos quais não há distribuição mútua, e entre os quais os demais componentes se distribuem como solutos. Não sendo possível tal consideração, talvez seja mais fácil recorrer à simulação em laboratório das operações de extração(35).

4.3 - Extração por solvente em sistemas multicomponentes

Será considerada inicialmente extração com um só estágio e, a seguir, com vários estágios. Em cada estágio supõe-se que os fluxos de saída - extrato e refinado - estão em equilíbrio (estágio teórico ou ideal).

4.3.1 - Extração com estágio único

É o método mais simples de extração, sendo de maior uso em escala de laboratório. A recuperação do soluto é pequena a não ser que se empregue uma alta proporção de solvente, quando, então, se obtém um extrato de concentração muito baixa(37). As operações podem se efetuar em bateladas ou continuamente.

A extração de uma solução de alimentação ternária F, contendo A, B e C, com o solvente D, realizada em um só estágio é represen-

tada na fig. 4.16 (cf. TREYBAL³⁸). A adição de D a F produz M que vai formar duas soluções em equilíbrio R e E, que devem estar na superfície de solubilidade(38).

Os pontos F, D e M são projetados, nos planos ACD e BCD, nos quais são traçadas também as retas FD(fig. 4.16c e 4.16-d). Observando-se a regra das fases após escolha de algumas variáveis a serem fixadas, arbitra-se ainda, dentro de certos limites, a concentração X_{AR} da substância A no refinado(38).

O plano GHJ (figura 4.16-b) de X_{AR} constante, corta a superfície de solubilidade na curva NP, que deve conter R. O problema agora é localizar R nessa curva, num ponto tal que a linha de amarração RE corte a reta FD em M(38).

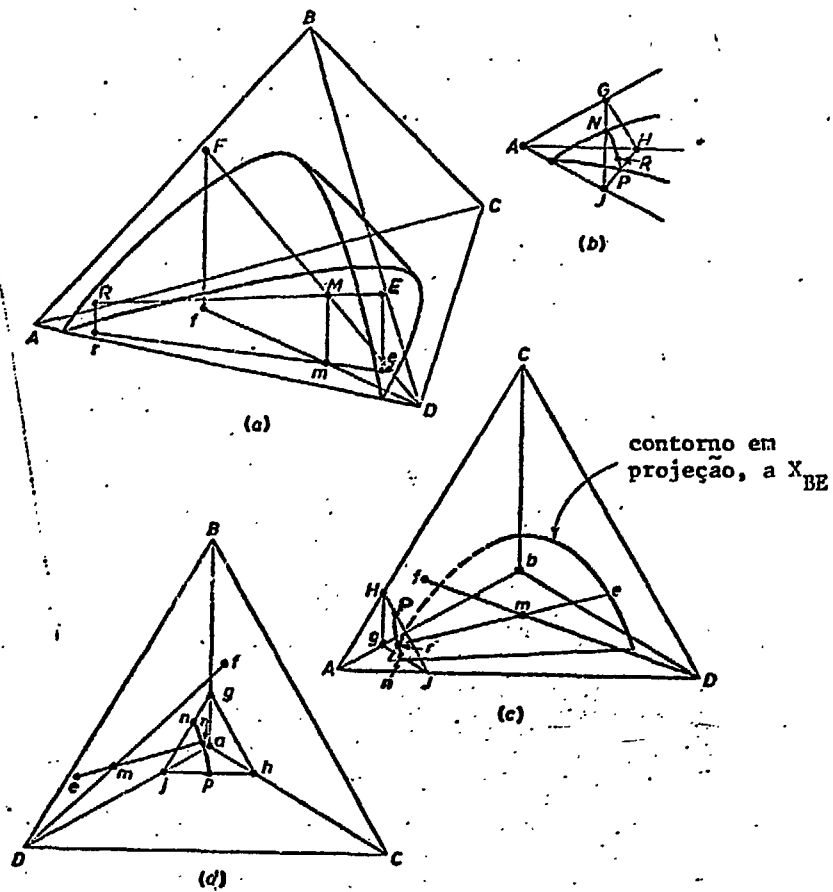
Traça-se a projeção de NP no plano ACD e arbitra-se um valor de r em pn, registrando-se suas coordenadas (fig. 4.16-c). Pela correlação das linhas de amarração localiza-se e em ACD e se registram suas coordenadas. Localizam-se então os pontos r e e na projeção BCD (figura 4.16-d). Caso a reta re passe por m em ambas as projeções, as retas RE e FD se cortarão, concluindo-se que F foi localizado corretamente. A partir dos segmentos projetados ou das coordenadas dos pontos, calcula-se :

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{MR}}{\overline{EM}}$$

E, R, F, D devem satisfazer um balanço de material.

Se a interseção de RE e FD não for M, o valor arbitrado de X_{AR} estará fora dos limites possíveis e a extração não se poderá fazer em um só estágio(38).

Esse cálculo também pode ser feito utilizando-se gráfi



EXTRAÇÃO COM UM SÓ ESTÁGIO DE UMA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO TERNÁRIA, COM UM SOLVENTE.

Figura 4.16

cos dos coeficientes de distribuição para cada componente em função da concentração dos outros dois componentes(38). A seguir, entretanto, é dado um exemplo, com dois solventes insolúveis (A e D). Com este termo designam-se líquidos puros praticamente insolúveis ou soluções parcialmente miscíveis mutuamente saturadas.

Na figura 4.17 (cf. TREYBAL³⁸) mostra-se a distribuição simultânea de nitrato de uranila e ácido nítrico entre água e uma fase orgânica constituída de fosfato de tributíla (FTB) e querosene. Este sistema é considerado quaternário porque água, querosene e FTB não se distribuem. Pela regra das fases tem-se que, no equilíbrio, fixadas a pressão e temperatura, só se podem especificar duas concentrações(3). No diagrama de $UO_2(NO_3)_2$ um ponto M qualquer definido pelas concentrações de equilíbrio de 0,10 e 0,36 moles de $UO_2(NO_3)_2$ por litro, respectivamente, nas fases aquosa e orgânica, imporá com suas coordenadas no diagrama de HNO_3 , as concentrações de equilíbrio nas fases aquosa e orgânica, respectivamente 2,0 e 0,13 moles de HNO_3 por litro(38).

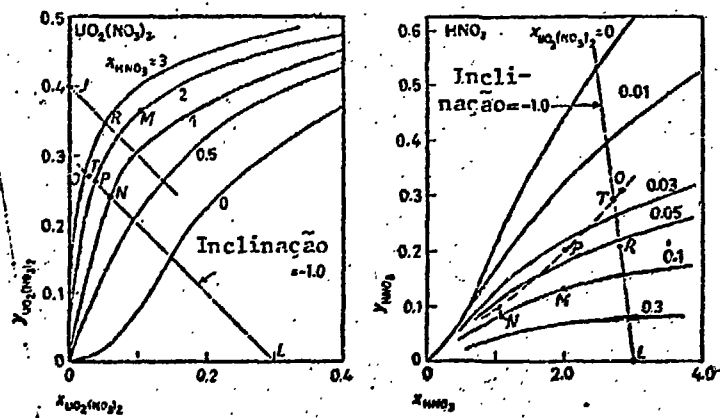
Na prática quando se deseja determinar o ponto de equilíbrio do extrato e refinado, resultantes do processo de extração, são usadas as curvas de distribuição dos solutos (como as mostradas para o nitrato de uranila e ácido nítrico) e a linha de operação. Esta é definida do seguinte modo: - de acordo com a figura 4.18, para cada soluto, pode-se escrever

$$Dx_F + Ay_S = Dx_1 + Ay_1$$

ou

$$\frac{D}{A} = \frac{y_1 - y_S}{x_1 - x_F} \quad (4.1)$$

A solução de alimentação é constituída do solvente D e dos dois solutos B e C; o solvente de extração é A. A equação 4.1 é a da linha de operação, que passa pelos pontos (x_F, y_S) e (x_1, y_1) sendo sua inclinação igual a $-D/A$. O ponto (x_1, y_1) pertence também à curva de equilíbrio (de dis



DISTRIBUIÇÃO SIMULTÂNEA DE ÁCIDO NÍTRICO E NITRATO DE URANILA ENTRE
 ÁGUA E QUEROSENE COM 30% (VOLUME) DE FOSFATO DE TRIBUTILA A 25°C.

Figura 4.17



FIG. 4.18- CONTACTO EM UM SÓ ESTÁGIO

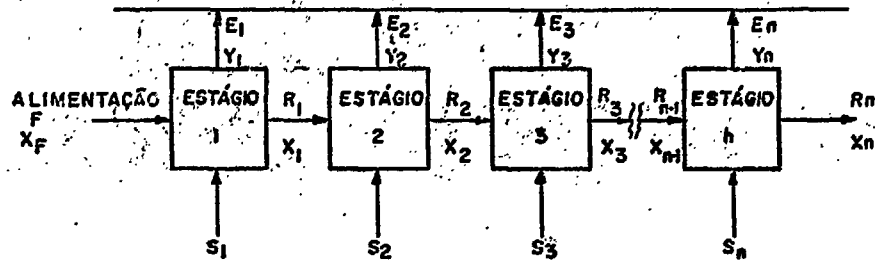


FIG. 4.19- EXTRAÇÃO MULTISTÁGIO CONCORRENTE

tribuição), visto que os efluentes do estágio estão em equilíbrio. Portanto, o ponto que define as soluções em equilíbrio deve estar simultaneamente na linha de operação e curvas de equilíbrio dos solutos.

O exemplo dado anteriormente representa o caso geral, em que a distribuição de um soluto é influenciada pela presença dos outros. Quando a distribuição é independente, cada soluto tem uma só curva de distribuição, o que simplifica muitíssimo os cálculos que podem ser feitos separadamente para cada soluto(38). Isto ocorre para soluções muito diluídas. Maior simplificação se obtém ainda quando os coeficientes de distribuição, além de independentes são constantes. Esta condição é frequentemente válida para soluções diluídas(38).

4.3.2 - Extração com multiestágios

Nos processos industriais de extração utiliza-se, com maior frequência, o contacto multiestágio contracorrente contínuo em séries de misturadores e decantadores ou em colunas de pratos, ou então, contacto diferencial contracorrente em uma coluna contínua de recheio ou tipo "spray"(37).

Os vários procedimentos em extração com múltiplos estágios são :

- contacto multiestágio simples - também chamado contacto multiestágio cocorrente, que é uma extensão da extração com um estágio. A quantidade total de solvente é dividida em várias porções, sendo cada uma introduzida num estágio. Assim, o refinado de cada estágio é sempre posto em contacto com solvente fresco no estágio posterior. O processo pode ser feito continuamente ou em bateladas. Mostra-se um esquema na figura 4.19.

- contacto multiestágio em contracorrente - solvente e alimentação são introduzidos em extremidades opostas de uma série de estágios de extração. Assim é que extrato e refinado fluem continuamente e em sentidos opostos através do sistema, como mostrado no esquema da figura 4.20.

Para determinado grau de separação, este tipo de operação requer menor número de estágios para certa quantidade de solvente, ou, então, menos solvente para certo número de estágios, do que o método cocorrente. Uma variação deste processo é a extração com refluxo. Na operação contracorrente comum, o extrato mais rico possível obtido é aquele em equilíbrio com a solução de alimentação. O refluxo do extrato induz à obtenção de um produto mais rico, à semelhança da seção de retificação de uma coluna de destilação(33).

Pode-se também realizar a operação diferencial contracorrente contínua, quando se subdivide uma das fases (solvente ou alimentação), fazendo-a então passar em contracorrente e continuamente através da outra fase e que não está dispersa (37). Isto pode ser feito em colunas de recheio ou de "spray" sem recheio.

- extração fracionada(8)- numa cascata multiestágio contracorrente comum, o solvente usado pode ser reciclado, desde que seja retirado dele o produto extraído. É por isso submetido a uma lavagem com solução aquosa, que carrega o material nele dissolvido, tornando-o apto a realizar novas extrações. Um sistema, no qual ocorre estas operações, se compõe de duas seções - de extração e de esgotamento ("stripping" ou "back extraction"). Nos diversos estágios da primeira o solvente extrai da alimentação o componente desejado, e naqueles da outra este componente passa novamente a um meio aquoso. Na prática ambas as seções podem ser colunas contracorrente ou baterias de misturadores-separadores.

Um sistema do tipo acima não é capaz de produzir um componente qualquer puro, quando a alimentação contém mais de um elemento

CBTN/DTD/IPR

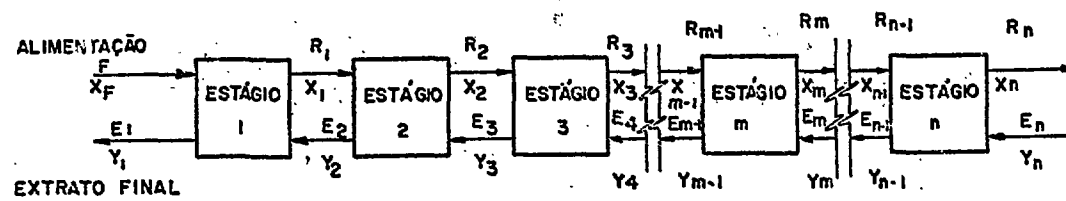


FIG. 4.20 — EXTRAÇÃO MULTISTÁGIO CONTRA-CORRENTE

extraível. É que a fase orgânica ao sair da seção de extração arrastará algo de cada componente. Torna-se então necessário adicionar outra seção - de lavagem ("scrubbing") - para se obter puro o componente mais extraível. A finalidade desta seção é lavar tudo da fase orgânica, que sai da seção de extração, com exceção do componente mais extraível. Funciona quase como a seção de enriquecimento de uma coluna de destilação fracionada e proporciona refluxo parcial dos componentes não desejados no produto. Uma operação assim, em que dois ou mais componentes extraíveis são separados por distribuição entre dois solventes em contracorrente, é denominada extração fracionada. Um exemplo é visto na figura 4.21 (cf. BENEDICT⁸). Vê-se que para cada componente extraível a ser separado puro, requerem-se duas seções adicionais, uma para lavagem e outra para esgotamento.

4.3.3 - Extração Fracionada

Será visto o cálculo para um sistema constituído de dois solventes A e D, puros e imiscíveis, e de dois solutos B e C, que se distribuem independentemente nos dois solventes. TREYBAL³⁸ trata do problema também para solventes parcialmente miscíveis, utilizando diagramas espaciais de manuseio não muito simples.

Na operação indicada na figura 4.22 (cf. TREYBAL³³) o solvente D deixa a seção à esquerda da alimentação rico no soluto C, pois nela o solvente A extrai preferencialmente o soluto B. Da seção à direita de f o solvente A sai rico no soluto B. De acordo com a figura citada tem-se:

y = kg de soluto/kg de solvente A

y_B - para soluto B

y_C - para soluto C

x = kg de soluto/kg de solvente D

x_B - para soluto B

x_C - para soluto C

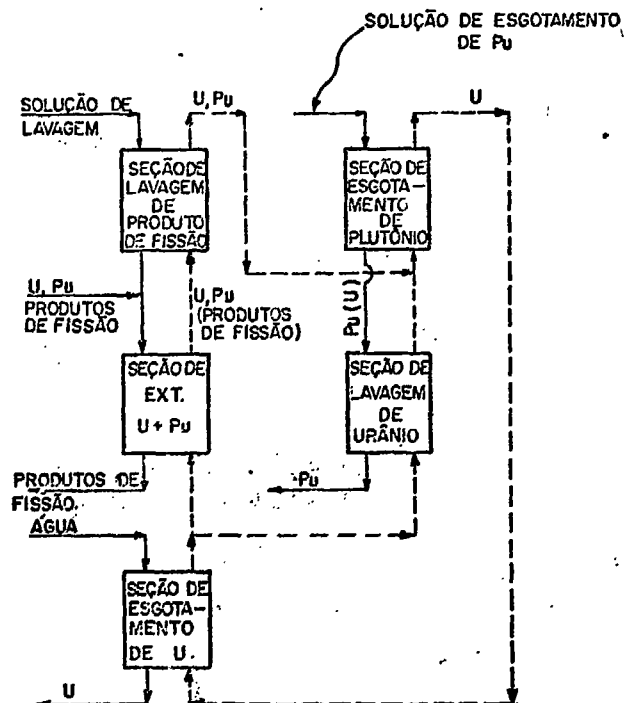


FIG. 4.21 — EXTRAÇÃO FRACIONADA DE MISTURA DE PLUTÔNIO, URÂNIO E PRODUTOS DE FISSÃO.

LINHA SÓLIDA → FLUXO AGUOSO
 LINHA TRACEJADA → FLUXO ORGÂNICO.

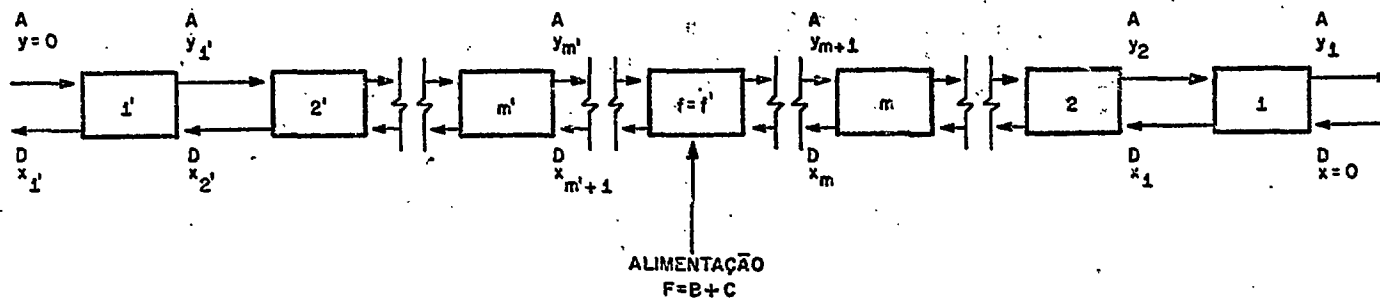


FIG. 4.22 - EXTRAÇÃO FRACIONADA

O balanço de material para cada soluto, ao considerar os estágios de 1' a m' é :

$$D \cdot x_{m'+1} + A \cdot x = A \cdot y_{m'} + D \cdot x_1, \quad (4.2)$$

ou, como $x=0$,

$$\frac{D}{A} = \frac{y_{m'}}{x_{m'+1} - x_1}, \quad (4.3)$$

Analogamente, para os estágios de 1 a m:

$$D \cdot x + A \cdot y_{m+1} = D \cdot x_m + A \cdot y_1, \quad (4.4)$$

ou, como $x=0$,

$$\frac{D}{A} = \frac{y_{m+1} - y_1}{x_m}, \quad (4.5)$$

As equações 4.3 e 4.5 representam as linhas de operação para cada soluto, em cada uma das seções. Na figura 4.23 (cf. TREYBAL³³) estão os diagramas de distribuição de B e C, independentes um do outro, vendo-se também as linhas de operação, de inclinações dadas por D/A. Os estágios são marcados a partir dos primeiros 1' e 1''.

A determinação do número de estágios, em cada seção, vai resumir em localizar o estágio de alimentação. Este é designado por f' na seção à esquerda da alimentação e por f na outra. Exige-se a concordância das concentrações no ponto de introdução de F, ou melhor, no estágio de alimentação requer-se que :

- f tenha o mesmo valor para ambos os solutos
- f' tenha também o mesmo valor para B e C

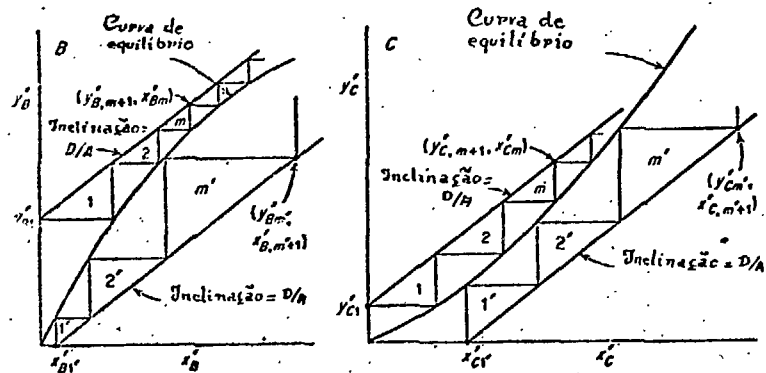
- as concentrações de cada soluto sejam as mesmas quando computadas nos termos de uma e outra seção.

A concordância pode ser estabelecida, construindo-se um gráfico das concentrações dos solutos (B e C) em um dos solventes *versus* números do estágio, o que é feito na figura 4.24 (cf. TREYBAL³³). Os requisitos citados anteriormente são satisfeitos no retângulo HJKL.

Observa-se que as concentrações de ambos os solutos são maiores no estágio de alimentação e menores nos estágios 1 e 1'. Taxas suficientes de fluxo de solventes têm que ser usadas para assegurar que as solubilidades dos solutos não se excedam no estágio de alimentação. Variações da proporção de solventes ocasionam mudanças no número total de estágios e na posição relativa do estágio de alimentação, havendo um determinado valor da relação de fluxo de solventes para o qual o número total de estágios é mínimo.

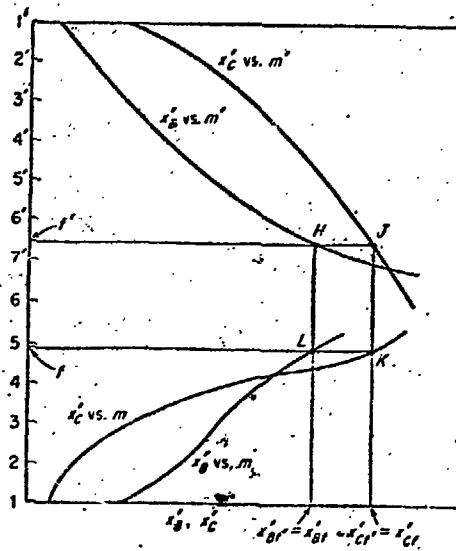
BENEDICT⁸ dá um método gráfico - diagrama McCabe-Thiele - e um método algébrico, de determinação do número de estágios necessários para efetuar uma separação especificada de dois elementos, para determinada relação de fluxos orgânico e aquoso e coeficientes de distribuição constantes. Dá como exemplo a separação de zircônio e háfnio, usando como solvente fostato de tributila em querosene.

Quando as distribuições dos solutos não são independentes, os dados de equilíbrio constituem uma família de curvas e a construção gráfica dos estágios é feita, em cada cascata, como na extração contracorrente. A figura 4.25 (cf. TREYBAL³⁸) mostra os diagramas de distribuição de dois solutos B e C. Originalmente se encontram no solvente D as concentrações de x_{BF} e x_{CF} , sendo posteriormente submetidos à extração em contracorrente pelo solvente A, onde suas concentrações são y_{BS} e y_{CS} . O balanço de material para cada soluto dá origem a seguinte equação :



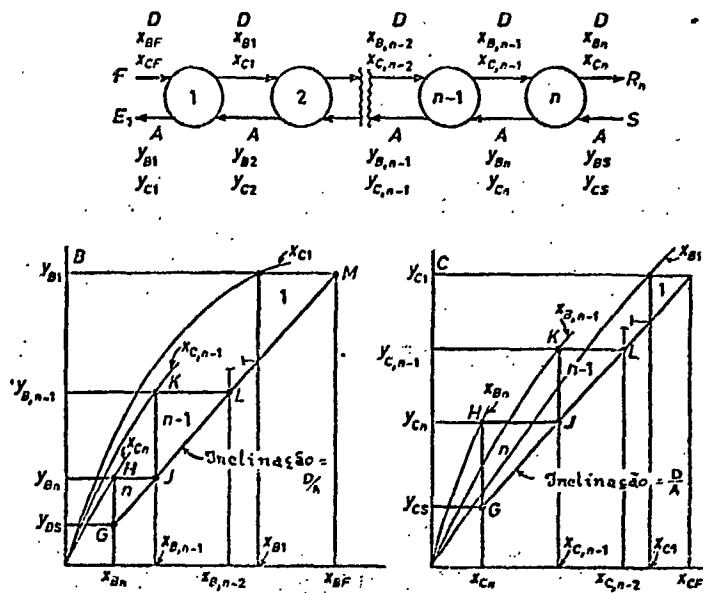
EXTRAÇÃO FRAZIONADA : DETERMINAÇÃO DOS ESTÁGIOS

Figura 4.23



AJUSTE DO ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO

Figura 4.24



EXTRAÇÃO MULTIESTÁGIO EM CONTRACORRENTE COM SOLVENTES IMISCÍVEIS

Figura 4.25

$$\frac{D}{A} = \frac{y_1 - y_S}{x_F - x_n} = \frac{y_1 - y_m}{x_F - x_{m-1}}$$

que representa a linha de operação que passa pelos pontos (x_F, y_1) , (x_n, y_S) e (x_{m-1}, y_m) , tendo inclinação D/A . O ponto m representa um estágio qualquer da cascata.

Supondo-se escolhidos os valores de D/A e de x_{Bn} , completando-se o número de variáveis independentes nesta operação(38), a linha de operação, GM no diagrama de B, fica fixada. O valor de x_{Cn} é arbitrado, devendo posteriormente ser confirmado, e estabelece-se a linha de operação no diagrama de C. Inicia-se, então, a partir de G a determinação dos estágios, um de cada vez, em ambos os diagramas.

A construção gráfica é a seguinte(38):

- no diagrama de B: y_{Bn} está em equilíbrio com x_{Bn} e x_{Cn} , determinando-se o ponto H e em seguida o ponto J;

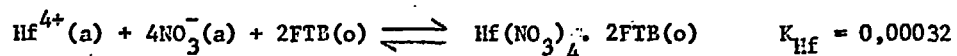
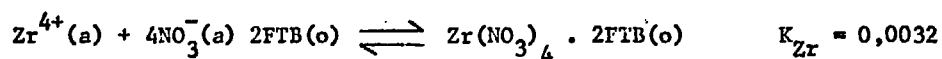
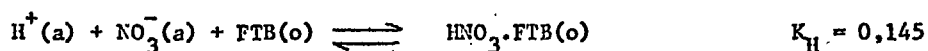
- no diagrama de C: y_{Cn} está em equilíbrio com x_{Cn} e x_{Bn} , localizando-se então o ponto H e depois o ponto J.

Analogamente são localizados os pontos K e L em ambos os diagramas, e os outros necessários. Aqueles pontos que representam soluções em equilíbrio, como H e K, terão de se situar em posições que se correspondam nos dois diagramas. Isto, entretanto, não é necessário para pontos da linha de operação (G, J, L e M). Em cada diagrama, ao se atingir o ponto (x_F, y_1) com o mesmo número de estágios, o valor de x_{Cn} arbitrado está correto. Caso contrário, arbitra-se novo valor de x_{Cn} , repetindo-se, então, o cálculo até que se satisfaça o critério mencionado.

Após a determinação dos estágios em cada seção, faz-se o ajuste do estágio de alimentação do mesmo modo que para o caso de so-

lutos com distribuição independente visto anteriormente.

BENEDICT⁸ dá exemplo de um método numérico de cálculo do número de estágios, das seções de lavagem e de extração, de uma cascata para separação de hânio e zircônio com fosfato de tributíla (FTB) diluído em querosene. O cálculo é feito por tentativas e em estágio por estágio. Para obter os coeficientes de distribuição, em função de concentrações, admite, que o equilíbrio na extração, é atingido segundo as reações:



Daí, os coeficientes de distribuição ficam dados pelas seguintes equações:

$$\text{HNO}_3 \quad \frac{y_{\text{H}}}{x_{\text{H}}} = \text{CD}_{\text{H}} = 0,145 \cdot y_{\text{FTB}} \cdot x_{\text{NO}_3^-}$$

$$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \quad \frac{y_{\text{Zr}}}{x_{\text{Zr}}} = \text{CD}_{\text{Zr}} = 0,0032 (y_{\text{FTB}})^2 \cdot (x_{\text{NO}_3^-})^4 \cdot \text{Zr}(\text{NO}_3)_4$$

$$\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \quad \frac{y_{\text{Hf}}}{x_{\text{Hf}}} = \text{CD}_{\text{Hf}} = 0,00032 (y_{\text{FTB}})^2 \cdot (x_{\text{NO}_3^-})^4 \cdot \text{Hf}(\text{NO}_3)_4$$

O y_{FTB} é a concentração de fosfato de tributíla não combinado na fase orgânica, e $x_{\text{NO}_3^-}$ é a concentração de nitrato total na fase aquosa em equilíbrio com a primeira.

Segundo TREYBAL³⁸, nos cálculos estágio-por-estágio, tem que se conhecer a composição dos produtos. Os solutos, que não tenham sido especificados no produto, devem então ser estimados, o que posteriormente será confirmado. Num caso geral é especificada a separação em

tre dois dos componentes - componentes "chaves"--, e se desconhece o número de estágios. A separação, a ser obtida, dos outros componentes dependerá do número de estágios necessários para separar os componentes "chaves".

Após cálculo da composição de ambos os produtos, em termos de todos os componentes, fazem-se os cálculos de cada extremo da cascata até o centro. Os componentes "chaves" são ajustados como mostra a figura 4.24, para que se possa estabelecer o número de estágios. É provável, então, que a divisão feita dos componentes "não-chaves" nos produtos, não conduza ao ajuste deles no estágio de alimentação. Tem-se que adaptá-los ao número de estágios fixados até que o ajuste ocorra no estágio de alimentação.

O método é análogo aos de cálculo de multicomponentes em destilação.

4.4 - Equipamentos

TREYBAL³³ considera duas grandes categorias de equipamentos de extração líquido-líquido, os de um só estágio e aqueles multiestágios. Os primeiros, como o próprio nome indica, proporcionam o contacto das duas fases em um só estágio. Num processo de extração pode se utilizar um conjunto deles ou apenas um. Em cada unidade ocorrem a mistura dos líquidos, a extração, decantação e separação das fases resultantes. Na operação intermitente, mistura e decantação, se realizam num único tanque ou em tanques separados, enquanto que no regime contínuo são sempre feitas num conjunto de dois tanques, denominado misturador-decantador.

Os misturadores-decantadores têm sido utilizados numa ampla faixa de escalas. Não há limite superior para seu tamanho ou número de unidades, sendo escolhidos nos casos em que as capacidades de colunas mecanicamente agitadas não sejam adequadas (39).

No equipamento multiestágio, o fluxo em contracorrente de dois líquidos, produzido pela diferença de suas densidades, promove

o processo de extração. De modo geral, a força propulsora é a de gravidade, e nesse caso o extrator tem a forma de uma torre. O líquido leve entra na sua base e o pesado no topo. É possível a utilização de uma força centrífuga, como alternativa, e nesse caso o fluxo contracorrente é radial em relação ao eixo de revolução(33).

SHERWOOD⁴⁰ e WEINDENBAUM⁴¹ descrevem diversos tipos de equipamentos de extração com suas propriedades.

CAPÍTULO V

EXTRAÇÃO POR SOLVENTE NO REPROCESSAMENTO

5.1 - Generalidades

Em 1942, SEABORG⁴² e seus colaboradores no "Chicago Metallurgical Project" já haviam decidido pela extração por solvente como um dos métodos mais adequados ao difícil problema de separação de plutônio, urânio e produtos de fissão.

De então para cá a indústria da energia nuclear tornou-se um dos maiores usuários da extração por solvente, provindo daí grande parcela do impulso para aplicação do método a metais em geral(43).

A extração por solvente preenche os requisitos rigorosos de pureza dos materiais nucleares, sendo um dos mais bem adaptados, entre todos os processos unitários, à operação remota, que é necessária ao se tratar com substâncias altamente radioativas(43).

Segundo MICHEL⁴⁴ as principais razões da escolha da extração por solvente, a partir de solução aquosa de nitratos, como pro

cesso de tratamento de combustíveis nucleares são as seguintes:

- o meio nitrato, muito favorável à formação de comple
xos orgânicos, permite efetuar as operações químicas em equipamentos de
material não muito caro e mecanicamente robustos: os aços inoxidáveis
clássicos com 18% de Cr e 10% de Ni;

- a possibilidade de encontrar um solvente orgânico pra
ticamente específico, que é necessário por causa da grande complexida
de da mistura dos produtos de fissão, que abrange uma boa parte do qua-
dro periódico dos elementos.

A tabela 5.1 cita as principais usinas de reprocessa
mento mundiais, todas utilizando a extração por solvente.

TABELA 5.1

PRINCIPAIS USINAS DE REPROCESSAMENTO (*)

Localidade	Solvente	Tipo do Contactador	Capacidade te/dia
Usinas para urânio natural ou de baixo enriquecimento			
U.K., Windscale	FTB	Misturador-decantador	> 5
U.S.A., Hanford	FTB	Colunas pulsadas	não publicada
U.S.A., Savannah River	FTB	Misturador-decantador	não publicada
U.S.A., Idaho Falls	FTB, hexona	Colunas pulsadas	1,2
U.S.A., West Valley	FTB	Colunas pulsadas	1
France, La Hague	FTB	Misturador-decantador	3
	TLA		
Belgium, Mol	FTB	Colunas pulsadas	0,4
(Eurochemic Plant)	TLA		
Japan, Tokai-Mura	FTB	Misturador-decantador	0,7
Usinas para urânio altamente enriquecido kg U235/dia			
U.K., Dounreay (2 usinas, uma para combustível de reator rápido)	FTB	Misturador-decantador	várias
U.S.A., Idaho Falls	FTB, hexona	Colunas pulsadas	25
U.S.A., Savannah River	FTB	Misturador-decantador	não publicada
Belgium, Mol	FTB	Colunas pulsadas	10
(Eurochemic plant)	TLA		
Italy Saluggia (EUREX plant)	Alamina 336	Misturador-decantador	

FTB = fosfato de tri-n-butila
TLA = trilaurilamina

(*) - cf. HEALY⁴⁵

5.2 - Sistemas de extração com fosfato de tributila

5.2.1 - Propriedades do fosfato de tributila

O fosfato de tri-n-butila (FTB) destaca-se entre os diversos solventes usados em sistemas de extração de sais inorgânicos, principalmente de nitratos. É um solvente não ionizante com uma constante dielétrica de somente 8 aproximadamente, provindo daí o fato de que os nitratos mais facilmente extraídos são geralmente os mais rápidos para se associarem a moléculas neutras. Estes incluem os nitratos de actídeos de valência 3, 4 e 6, sendo os dois últimos extraídos com maior facilidade do que os de valência três (46). Por esta propriedade e outras que serão citadas posteriormente o FTB tornou-se o solvente mais importante e mais amplamente usado no reprocessamento de combustíveis nucleares.

As suas propriedades(47) que tornam vantajoso seu uso

nesse campo são :

- a) - relativamente barato e de fácil obtenção;
- b) - alta seletividade para urânio e plutônio em relação aos produtos de fissão;
- c) - grande poder extrator, o que torna o ácido nítrico capaz de ser usado sozinho como agente salino. Permite diluição com um material inerte;
- d) - boa estabilidade química;
- e) - não é volátil nem inflamável a temperaturas ordinárias;
- f) propriedades físicas satisfatórias (densidade, tensão superficial e viscosidade) para se obter decantação rápida e separação;
- g) baixa solubilidade na fase aquosa.

MCKAY⁴⁶ cita como desvantagens do FTB na extração de actinídeos o valor um pouco alto de sua viscosidade - 3,41 cP a 25°C - e o fato de sua densidade ser próxima à da água - 0,973 g/cm. Observa, entretanto, que ambas as desvantagens podem ser contornadas pela diluição com um material inerte adequado.

NAYLOR⁴⁷ cita também algumas desvantagens :

- a) - parte de certos produtos de fissão - rutênio, zircônio e nióbio - são extraídos pelo solvente, seguindo os fluxos do urânio e do plutônio;
- b) seus produtos de decomposição formam facilmente complexos com íons metálicos, afetando desfavoravelmente a eficiência do processo;

c) - pode ocorrer formação de uma "terceira fase" especialmente com nitratos metálicos tetravalentes.

Entretanto no reprocessamento de combustíveis dos atuais reatores de potência, o FTB tem-se mostrado um solvente particularmente bom, durante muitos anos de operação(47). Qualquer solvente para competir e substituir este composto deveria ter vantagens notáveis no processo.

A característica química do FTB como solvente é relativamente simples. Contém um grupo funcional - fosforila - que funciona como doador de elétrons(47).

Quanto ao problema de decomposição do solvente e do diluente num sistema de extração com FTB é interessante observar que isto traz efeitos desfavoráveis ao processo(48). Os produtos de degradação têm efeitos imediatos e a longo-prazo, sendo os primeiros causados principalmente pela presença de fosfato ácido de di-n-butila e os últimos pelos produtos de degradação do diluente(48).

Em qualquer processo estes efeitos têm que ser otimizados por escolhas cuidadosas do diluente, tempos de retenção no equipamento de extração e sistema de lavagem do solvente(48).

Mostram-se na tabela 5.2 importantes usinas de reprocessamento que usam sistemas com FTB. Tanto para combustíveis de urânio natural ou de baixo enriquecimento, como para urânio altamente enriquecido o solvente mais usado é o fosfato de tri-n-butila(43). Isto se pode observar também na tabela 5.1.

TABELA 5.2

PRINCIPAIS USINAS DE REPROCESSAMENTO USANDO FOSFATO DE TRIBUTILA (*)

País	Localização	Z FTB	Diluyente	Equip.de extração 1º ciclo	número de ciclos		Capacidade (U metálico) t/ano
					Uranio	Plutonio	
Eurochemic (Bélgica)	Mol	30	Tetrahi- dropropi- leno	Colunas Pulsadas	3	2	105
França	Marcoule	30	Tetrahi- dropropi- leno	Mistura- dores-De- cantado- res	2	3	-
França	Cap La Hague	30	Dodecano	Mistura- dores-De- cantado- res	2	3	-
U.K.	Windscale	20	Querosene	Mistura- dores-De- cantado- res	3	3	1.500
U.S.	Hanford	30	n-parafi- na	Colunas Pulsadas	2	3	-
U.S.	Savannah River	30	n-parafi- na	Mistura- dores-De- cantado- res	3	3	-
U.S.	N.F.S. West Valley New York	30	Querosene	Colunas Pulsadas	4	3	300

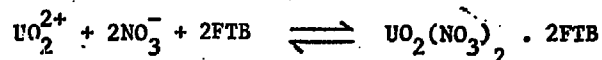
(*) - cf. NAYLOR⁴⁷

5.2.2 - Algumas observações sobre a Química do processo

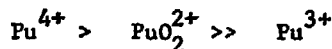
Os actinídios têm a propriedade típica de formar complexos coordenados estáveis com grupos doadores, tais como O = e N = . Essa propriedade se aplica aos processos de extração em que se usam sol^uventes como FTB, metil-isobutilcetona e outros. O urânio e plutônio são complexados com o FTB através da formação de ligações coordenadas deles com o átomo polar de oxigênio(49). Assim, o U e o Pu ficam envolvidos por grupos de moléculas orgânicas, tornando-se os complexos solúveis nos líquidos orgânicos. Já os produtos de fissão formam praticamente só complexos instáveis com os solventes mencionados anteriormente (49).

Em soluções nítricas o urânio existe geralmente no estado VI podendo-se também mantê-lo, com dificuldade no estado IV(50). En^o contram-se nelas não somente íons UO_2^{2+} solvatados mas também complexos como $\{UO_2(NO_3)\}^+$, $\{UO_2(NO_3)_2\}$, $\{UO_2(NO_3)_3\}^-$. À temperatura ambiente, alcança-se rapidamente o equilíbrio entre as três espécies. A formação das mais nitradas aumenta na presença de íons NO_3^- , adiciona^{do}s dos intencionalmente, sob forma de ácido nítrico ou de outros nitratos (51).

Considerando-se a formação de complexos de solvação não ionizados como o mecanismo de extração no sistema FTB, de interesse, a reação para o urânio pode ser escrita sob a forma (14,50):



O plutônio, em solução nítrica, pode existir nos estados de oxidação III, IV e VI. O estado pentavalente é muito instável(51). Ta^ube (apud TARNERO⁵¹) mostrou que a capacidade do plutônio em formar complexos, em seus diferentes estados de oxidação, segue a ordem indicada:



COPIADO
Sol. cin
Requisitante
02/12/94
Data

As extrações de U e Pu não são simples porque o HNO_3 também forma complexos com o FTB.

Observou-se que o ácido nítrico passa para a fase orgânica pela formação do complexo $\text{HNO}_3 \cdot \text{FTB}$, que pode ser hidratado. Em condições de acidez superior a 5-7M poderão ocorrer complexos como $2\text{HNO}_3 \cdot \text{FTB}$, $3\text{HNO}_3 \cdot \text{FTB}$ (51).

Alcock et al. (apud TARNERO⁵¹) consideraram a existência de complexos como $\text{FTB} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{FTB} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na fase orgânica para explicar as diversas solubilidades da água a diferentes concentrações de ácido.

Os fatores de descontaminação 10^6 - 10^8 (como citado em 2.1) - geralmente exigidos para U e Pu em relação aos produtos de fissão não se alcançam com facilidade para alguns, em um só ciclo de extração. É o caso de rutênio, zircônio, nióbio, cério e iodo, a não ser que se usem sistemas multiciclos (47).

O I-131 é facilmente extraído pelo solvente orgânico, e segue todos os fluxos do processo; não constitui problema, entretanto, quando o tempo de resfriamento do combustível for mais longo (>100 dias). Quanto ao cério, obtém-se, num primeiro ciclo, fatores de descontaminação da ordem de 10^5 , não exigindo assim muita atenção (47).

Trabalhos experimentais de NAYLOR⁴⁷ em extração por solvente e cromatografia de papel mostram, que na solução de dissolução do combustível existem no mínimo quatro tipos de espécies de rutênio, e 40-70% delas estão na forma nitro-nitrosil e o restante na forma nitrato. Considera isto, entretanto, uma simplificação do sistema, visto ter sido mostrado em várias ocasiões que parte do rutênio presente nas soluções do processo apareça de modo diverso.

De modo geral, considera-se que durante dissolução com

ácido nítrico e talvez posteriormente, no processo, haja formação do íon nitrosil-rutênio $(\text{RuNO})^{3+}$. Este apresenta cinco posições de coordenação preenchíveis, em soluções nítricas aquosas, por água, nitrato, grupo nitro ou íon hidroxila(50).

Os complexos nitro-nitrosil são muito mais difíceis de extração em FTB que os nitratos(47).

De qualquer modo o comportamento do rutênio em sistemas FTB não está completamente esclarecido, sendo ainda objeto de muitas investigações. Não é problema simples sob as condições do processo e, principalmente, com variação da temperatura e das concentrações de ácido nítrico, ácido nitroso e urânio(47).

A química do zircônio deveria ser simples em um processo em FTB, e o é para uma grande parte deles. Entretanto uma pequena fração (<1%) presente inicialmente na solução do dissolvedor ou formada como um complexo na fase orgânica (FTB), tem um comportamento bastante diverso, trazendo problemas no processo, exigindo trabalhos e pesquisas para resolvê-los(47), visto não serem ainda bem conhecidos.

O comportamento do nióbio num sistema FTB é semelhante ao do zircônio(50). Pouco é conhecido das suas propriedades em ácido nítrico e solução do processo, sendo também motivo de estudos. A maioria das pesquisas trata de zircônio - nióbio como uma só entidade para reduzir as determinações analíticas(47).

5.3 Purex

Neste processo é feita a separação de urânio, plutônio e produtos de fissão. Conforme menciona FLAGG⁵⁰, foi idealizado para recuperação e descontaminação do urânio e plutônio de elementos combustíveis de urânio revestido com alumínio.

Utiliza como solvente o fosfato de tributílica diluído quase sempre em querosene, que extrai seletivamente o urânio e plutônio de uma solução nítrica do combustível irradiado(5). A composição do hidrocarboneto usado como diluente influencia notavelmente a descontaminação obtida num processo de extração com FTB. Parafinas saturadas são diluentes mais adequados que compostos aromáticos e olefínicos, pois estes reagem com ácido nítrico para formar complexos solúveis no solvente orgânico, prejudicando a descontaminação em produtos de fissão(8).

Quanto à concentração de FTB no diluente, usa-se geralmente 30%. Na escolha desta concentração entram em jogo o interesse em

se processar um volume líquido mínimo e em se obter uma fase solvente com características físicas adequadas ao processo como um todo(50).

A figura 5.1 (cf. FLAGG⁵⁰) mostra um fluxograma de um processo de 2 ciclos de extração por solvente.

O urânio irradiado é separado do revestimento de alumínio por um método adequado de desencapamento, como por exemplo, dissolução do alumínio com uma solução de hidróxido de sódio e nitrato de sódio. É então dissolvido com ácido nítrico, e a solução obtida, após ajuste às condições de extração, alimenta a primeira coluna -4-. Um oxidante, como NaNO_2 , deve ser adicionado a esta solução para se ter certeza de que todo o plutônio está no estado de oxidação-IV, que é a forma mais extraível.

Alimentam ainda a coluna 4, um fluxo orgânico (FTB + diluente) e um aquoso (solução de ácido nítrico 2 a 3M). O urânio e plutônio são extraídos pelo solvente orgânico, e os produtos de fissão saem da coluna no fluxo aquoso. Uma pequena quantidade de produtos de fissão é extraída pelo solvente orgânico voltando, entretanto, em sua maior parte, para a fase aquosa através da solução nítrica de lavagem que entra no topo da coluna.

A fase orgânica, que sai da coluna 4, vai alimentar a 5, aproximadamente no seu centro. No topo desta coluna se introduz uma solução de sulfamato ferroso em ácido nítrico diluído e, na base, solvente fresco. O sulfamato ferroso reduz o plutônio ao estado de oxidação III, que não é extraível pelo solvente, voltando então à fase aquosa. Qualquer quantidade de urânio, transferida para a fase aquosa nessa etapa, é extraída novamente pelo solvente que está sendo introduzido. A coluna 5 é chamada coluna de partição pois nela se realiza a separação de urânio e plutônio.

O fluxo orgânico contendo urânio entra na base da colu

na 6, que recebe, no topo, água levemente acidificada. Esta retira o urânio do fluxo orgânico completando-se então o primeiro ciclo de extração por solvente(50).

Da coluna 6 a fase aquosa contendo urânio, e estando algo diluída, passa ao evaporador. Após concentração recebe certa quantidade de HNO_3 , não necessariamente, e, então, é introduzida no centro da coluna 10, que funciona de modo semelhante à coluna 4. Adiciona-se sulfamato ferroso à solução nítrica de lavagem, introduzida, no topo, para manter o Pu no estado de oxidação III. Este contactor tem o duplo objetivo de completar a separação de urânio dos produtos de fissão e do plutônio. Qualquer quantidade de plutônio, que alcance a coluna 10, é arrastada no resíduo aquoso nesse momento. A fase orgânica, que deixa esse contactor, vai entrar na base da coluna 11, onde, analogamente à coluna 6, o urânio é extraído para a fase aquosa que alimenta um evaporador. Daí, passa a processos de purificação - coluna de sílica gel, desnitração - e obtenção do produto final de urânio (UO_3). Termina então o segundo ciclo do urânio (50).

A fase aquosa que sai da coluna 5 - a coluna de partição - contendo plutônio é tratada com nitrito de sódio para destruir o sulfamato ferroso e reoxidar o plutônio. Depois de receber ácido nítrico alimenta, no centro, a coluna 12, de funcionamento um pouco semelhante ao da coluna 4, apesar de não haver aqui uma grande concentração do produto extraível. O fluxo orgânico, saindo de 12, vai entrar na base da coluna 13 onde o plutônio é extraído para fase aquosa (água acidificada). O plutônio então passa às operações finais de purificação, completando-se o segundo ciclo do plutônio(50), e consequentemente o processo PUREX.

É interessante observar que os íons nitratos introduzidos, como ácido nítrico, na fase aquosa da coluna 4 e de outras colunas de extração no decorrer do processo, funcionam como agente salino, evitando dissociação de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ e de $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$. Isto promove o aumento

dos coeficientes de distribuição destas espécies(8).

Há variações do fluxograma do processo, o que se observa ao se analisar, por exemplo, a versão francesa ou a americana do mesmo. Entretanto, certos pontos da técnica aplicada são reconhecidos tanto pelos americanos como pelos franceses. Estes são: - a importância em se obter carga alta de urânio na fase solvente a fim de reduzir a extração de produtos de fissão; - a necessidade em se manter a fase solvente livre de impurezas tanto quanto possível(50).

De modo geral os fluxogramas PUREX são classificados em fluxogramas de alta acidez e de baixa acidez. A acidez da alimentação e das soluções de lavagem é que vão determinar se se trata de um ou outro tipo(14).

Nos processos de recuperação de urânio e plutônio, os fatores de descontaminação da atividade gama dos produtos de fissão exigidos são (como citado em 2.1 e 5.2.2) cerca de 10^6 para o urânio e 10^7 para o plutônio. Além disso requer-se um alto grau de separação dos dois produtos. A relação U/Pu no produto de urânio deveria ser da ordem de 10^8 se se quer tratar o urânio seguramente do ponto de vista biológico ou como se fosse urânio natural(50). Para urânio irradiado a 1000 MW.dia/ton necessita-se um fator de separação de cerca de 8×10^4 . Para plutônio o fator de separação deve ser da ordem de 10^3 . Requer-se também uma recuperação de 99+% desses dois produtos. Pode-se observar que nenhum outro processo em escala industrial apresenta tão altos padrões de recuperação e separação como o reprocessamento de combustíveis nucleares. O processo PUREX consegue obter, em suas etapas de extração por solvente, quase toda a separação especificada, que é completada por etapas auxiliares, como passagem da solução do produto de urânio em colunas de sílica gel, várias etapas de precipitação, ou tratamentos de troca-iônica para o plutônio(50).

Algumas vantagens do PUREX citadas por BENEDICT⁸ são:

- há menos solubilidade mútua de solvente e água;
- obtém-se a descontaminação adequada com menos contatores líquido-líquido;
- recupera-se grande parte do ácido nítrico do processo quando se concentram os resíduos aquosos por evaporação.

Por outro lado, ANDERSON³ apresenta algumas desvantagens do PUREX :

- o uso de equipamento duplicado visto que são necessários 3 ciclos completos de extração por solvente para obter U e Pu suficientemente descontaminados;
- produção de grande volume de resíduos radioativos;
- grande consumo de calor, na evaporação de líquidos entre os vários ciclos de extração.

Entretanto, o PUREX é o processo mais importante, entre os que usam como extrator o fosfato de tributíla (FTB) (14), e consequentemente o de maior utilização entre os diversos processos de extração por solvente.

Entre as usinas de reprocessamento que adotam este método destacam-se:

- HANFORD e SAVANNAH RIVER, nos Estados Unidos;
- WINDSCALE, em Cumberland, Inglaterra;
- EUROCHEMIC, em Mol, Bélgica.

Segundo MCKAY⁴³, o combustível de reatores rápidos de potência, regenerando plutônio, presumivelmente serão tratados por um processo tal como o PUREX ou alguma variação dele.

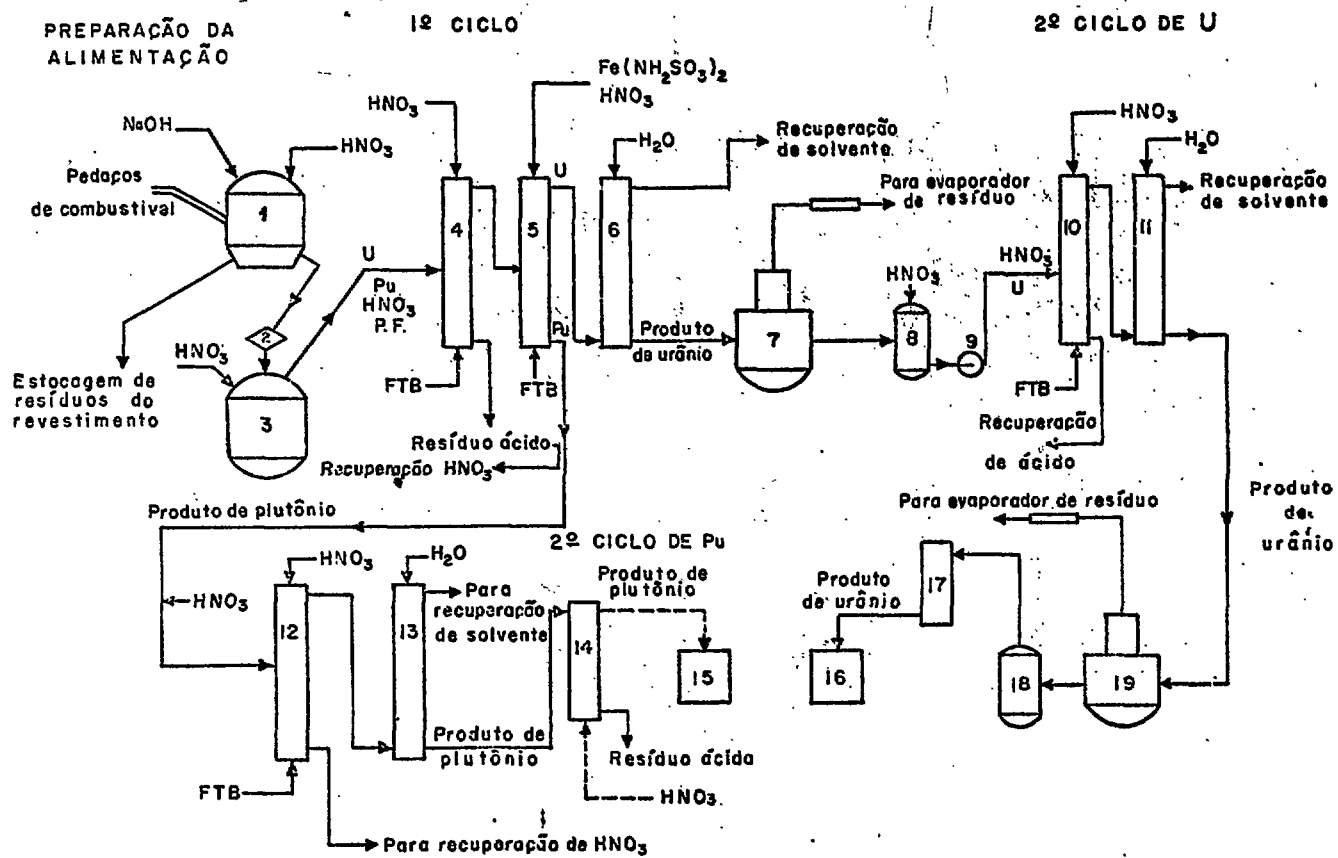


Fig. 5.1 - PROCESSO PUREX

TABELA 5.3

Legenda da figura 5.1

- 1 - Dissolvedor
- 2 - Filtro
- 3 - Tanque de alimentação
- 4 - Coluna de extração do 1º ciclo
- 5 - Coluna de partição do 1º ciclo
- 6 - Coluna de esgotamento de urânio do 1º ciclo
- 7 - Evaporador contínuo
- 8 - Tanque
- 9 - Bomba
- 10 - Coluna de extração do 2º ciclo de urânio
- 11 - Coluna de esgotamento do 2º ciclo de urânio
- 12 - Coluna de extração do 2º ciclo de plutônio
- 13 - Coluna de esgotamento do 2º ciclo de plutônio
- 14 - Leito de resina
- 15 - Tanque
- 16 - Tanque
- 17 - Leito de sílica
- 18 - Tanque
- 19 - Evaporador contínuo

././.

5.4 - Outros métodos

Os diversos métodos de extração por solvente no reprocessamento surgiram com os seguintes objetivos:

- separar, recuperar e descontaminar urânio e plutônio em combustíveis de urânio natural, como o caso do PUREX;
- separar, recuperar e descontaminar urânio em combustíveis altamente enriquecidos, geralmente ligas de U-Al e revestidos com alumínio, como por exemplo os processos TBP-25 e Hexona-25;
- separar tório, U-233 e protactínio de combustíveis de tório, como no processo TOREX(6,8,50).

Praticamente em todos os processos o combustível é dissolvido em ácido nítrico e então submetido a dois ou três ciclos de extração por solvente, podendo necessitar ainda de uma etapa de purifica

ção. Para combustíveis com ligas ou revestimentos, que não sejam de alumínio, o principal problema é a dissolução dos elementos em um sistema predominantemente de nitratos, ou sua conversão a este sistema, se se realizou dissolução em outro meio(50).

A escolha do solvente vai depender de vários fatores como(6):

- seletividade do solvente para os produtos desejados;
- a facilidade com que se pode retirar os produtos do fluxo orgânico depois da primeira extração;
- estabilidade química e em relação a radiação do solvente;
- imiscibilidade da mistura orgânica-aquosa;
- densidade do fluxo orgânico em relação do aquoso;
- tensão interfacial;
- possibilidade de recuperação do solvente;
- viscosidade;
- toxidez;
- inflamabilidade;
- custo.

Com o desenvolvimento tecnológico alcançado nesse setor, tornou-se possível separar qualquer dos elementos físséis ou férteis entre si, e ainda separá-los dos produtos de fissão e de diluentes inativos e contaminantes(6).

5.4.1 - Processo Redox

Baseia-se no fato de que o urânio e plutônio, na forma de nitratos e em soluções concentradas, são extraídos por hexona enquanto que os produtos de fissão o são apenas ligeiramente. É constituído de um ciclo de três colunas em que o plutônio e urânio são separados, um do outro e também da maior parte dos produtos de fissão(6).

Numa primeira coluna o urânio e plutônio são extraídos da solução de alimentação por hexona acidificada, deixando os P.F. nos resíduos aquosos. O fluxo orgânico contendo U e Pu, passa então por uma segunda coluna, onde o plutônio é transferido para o fluxo aquoso, após sua redução ao estado III, e numa terceira coluna o urânio é também re-extraído por uma solução nítrica diluída. Os fluxos aquosos de urânio e de plutônio são ainda submetidos, cada um, a dois ciclos de extração por solvente, para completar sua purificação e descontaminação(6).

5.4.2 - Processo de Quelação

Efetua a separação de urânio, plutônio e produtos de fissão através da formação de quelatos destes elementos com tenoil-tri--fluoroacetona (TTA). Inicialmente o plutônio (IV) é separado do urânio e dos produtos de fissão, exceto zircônio, com uma solução de TTA em benzeno. Posteriormente o plutônio, reduzido ao estado III, e em consequência disso transferido para um fluxo aquoso, é separado do zircônio (6,8).

O urânio, presente no refinado aquoso proveniente do ciclo de extração do plutônio, juntamente com os produtos de fissão, é então extraído com uma solução de TTA em hexona(6).

A principal vantagem deste processo é o fato de produzir urânio e plutônio descontaminados com apenas um ciclo de extração para cada um. Por outro lado apresenta a desvantagem de que a velocidade de quelação é pequena(6).

5.4.3 - Processo Hexona-25

É específico para combustíveis de urânio enriquecido, que geralmente são ligas de urânio-alumínio. Assemelha-se ao processo Redox, não tendo entretanto as etapas de separação e descontaminação de plutônio, porque este é produzido apenas em pequenas quantidades nesse tipo de combustível(6). Assim, o objetivo do processo é somente recuperar o urânio do plutônio e dos produtos de fissão(8).

O combustível - urânio ou liga de urânio-alumínio - é dissolvido em ácido nítrico com nitrato mercúrico para dissolução do alumínio. A solução obtida, após clarificação (por filtração) e ajuste para "deficiência em ácido" (deficiência estequiométrica na relação de íons nitratos para metálicos), passa então à extração por solvente, ou seja, à etapa de separação de urânio dos produtos de fissão e plutônio, usando-se como solvente metil isobutil-cetona (hexona) (6).

A maior parte do plutônio sai no refinado aquoso do primeiro ciclo juntamente com os produtos de fissão. O restante, se houver, é removido no segundo ou terceiro ciclo por lavagem com solução aquosa, contendo agentes redutores, que levam o Pu ao estado três de oxidação que não é extraível(14).

5.4.4 - Processo TBP-25

O fosfato de tributila (TBP = tributyl phosphate) também é usado no reprocessamento de urânio enriquecido, apresentando, segundo

CULLER⁶, vantagens sobre a hexona.

Este processo é similar ao PUREX, diferenciando-se en tretando em três itens(14):

- concentração de urânio muito menor na alimentação;
- concentração muito mais baixa de FTB no diluente;
- uso de nitrato de alumínio em vez de ácido nítrico na solução de lavagem.

É importante observar que no reprocessamento de urânio enriquecido ou U-233 tem que se levar em conta os riscos de criticalida de, que podem ser evitados por :

- uso de soluções diluídas, isto é, controle de concen tração;
- uso de equipamentos com tamanhos limitados, isto é, controle de geometria;
- processos intermitentes com bateladas de tamanho limi tado,
- uso de venenos de nêutrons.

O uso de soluções diluídas permite o uso de equipamentos de qualquer tamanho o que simplifica muitíssimo o projeto das instala-- ções.

A baixa concentração de FTB(4,5%), no solvente usado neste processo é suficiente para extrair a pequena quantidade de urânio da alimentação, e conseqüentemente dá uma certa proteção contra critica lidade(14).

Em resumo, o processo consiste da dissolução do com

bustível irradiado, geralmente liga de urânio-alumínio, e a seguir extração do urânio pelo FTB em um diluente hidrocarboneto. O urânio é novamente transferido a um fluxo aquoso, submetido a outro ciclo de extração, e posteriormente a um leito de sílica gel (ou alguma outra operação) para assegurar sua completa descontaminação, ou seja, remoção dos últimos traços de produtos de fissão. O urânio assim obtido pode ainda ser concentrado por um processo adequado(6).

O plutônio acompanha os produtos de fissão nos refinados aquosos das colunas de extração dos primeiro e segundo ciclos. Adiciona-se sempre à solução nítrica de lavagem um agente redutor para que se assegure o estado de oxidação III do Pu, que não é extraível(6).

5.4.5 - T o r e x

Neste processo é feita separação de tório, urânio, protactínio e produtos de fissão.

É semelhante ao processo PUREX utilizando também fosfato de tributílica como agente extrator. O diluente usado é Amsco, hidrocarboneto parafínico inerte, e que deve estar livre de compostos orgânicos aromáticos(8).

Em relação ao PUREX este processo tem as seguintes características(50):

- exige maiores fluxos de solvente por duas razões. Primeiro porque o tório, não sendo tão bem extraído pelo FTB como o urânio requer maior número de moles de FTB por grama de metal extraído; em segundo lugar, o fato de que o tório forma uma segunda fase orgânica com o FTB em diluentes hidrocarbonetos acíclicos, se sua concentração aumenta muito no solvente;

- tem menor capacidade, como consequência do item anterior. A capacidade para tório irradiado de equipamentos de determinado tamanho é a metade de sua capacidade para urânio irradiado;

- para a mesma exposição no reator a descontaminação exigida em produtos de fissão é menor, o que é favorável, visto que, como já mencionado, o tório não é tão bem extraído pelo FTB como o urânio e plutônio, e consequentemente não tão separável dos produtos de fissão;

- a partição de tório e urânio é mais difícil que a de urânio e plutônio, sendo feita por um ajuste cuidadoso da concentração salina dentro do contactor.

O combustível de tório irradiado é dissolvido em ácido nítrico concentrado, contendo íons fluoreto e mercúrico, que funcionam como catalisadores da dissolução de tório e alumínio, respectivamente(6). A solução obtida é introduzida num ponto próximo ao meio da primeira coluna do ciclo de extração por solvente. Este é constituído de três colunas onde ocorre o seguinte: - na primeira, o tório e urânio são extraídos pelo FTB, introduzido na base separando-se dos produtos de fissão e protactínio, que saem no refinado. O extrato orgânico obtido passa à segunda coluna onde o tório é separado do urânio, que permanece no fluxo orgânico. A alimentação desta coluna é feita também no centro, sendo que na sua base é introduzido um fluxo de solvente que lava o fluxo aquoso contendo tório. A solução aquosa nítrica introduzida no topo da coluna é que retira o tório do extrato orgânico. Na terceira coluna a alimentação, extrato orgânico da anterior, é introduzida na base, e uma fase aquosa, ácido nítrico diluído, entra no topo da coluna. O urânio é então transferido para o fluxo aquoso, que ao sair da coluna vai passar por vários processos de purificação, com a finalidade de remover traços de produtos de fissão, tório e algum outro resíduo que tenha acompanhado o produto de urânio(6).

Um ciclo de extração pode não bastar para uma descontaminação adequada do produto de tório, no caso de combustíveis altamente irradiados(6,8).

Numa coluna de extração típica do TUREX os fatores de descontaminação para betas totais, terras raras totais, zircônio e nióbio são 120, 6.8, $> 3 \times 10^4$ e $> 1.6 \times 10^4$, respectivamente, enquanto para rutênio é 8.6 somente(8).

5.5 - Equipamentos de Extração no Reprocêssamento

LONG¹⁴ cita como requisitos de interesse em um extrator líquido-líquido, de uma usina radioquímica, os seguintes itens:

- vida útil longa com poucas exigências na manutenção;
- pequeno porte, permitindo volume mínimo de blindagem;
- simplicidade de operação e controle;
- adaptação a fácil substituição;
- flexibilidade, permitindo fácil conversão a novas condições do processo.

Os contactores usados na recuperação de urânio e plutônio de combustíveis irradiados são as colunas de recheio, colunas pulsadas e misturadores-decantadores. As centrífugas estão ainda sendo testadas para uso em escala industrial(14).

Em duas grandes instalações de extração por solvente fo

ram usadas colunas de recheio, a usina Redox da "Hanford Atomic Products Operation" (Richland, Wash.), a primeira construída no gênero, e a "Idaho Chemical Processing Plant", instalada sete anos depois(14).

A principal vantagem destas colunas em processamento radioquímico é a ausência de partes móveis. Entretanto, mostrou-se com mérito limitado devido à confiabilidade mecânica demonstrada pelas colunas pulsadas e misturadores-decantadores. Além disso, as colunas de recheio requerem maior espaço e, conseqüentemente mais blindagem que aqueles outros extratores(14).

A maioria dos extratores na indústria nuclear são colunas pulsadas de pratos perfurados, que asseguram um rendimento melhor que as de recheio, pulsadas ou não(52). Aliás, como LONG¹⁴ menciona, o contato íntimo das fases em colunas pulsadas é, de preferência, obtido com o uso de pratos perfurados, apesar de se usarem também recheios como, por exemplo, anéis de Raschig. É que os pratos perfurados permitem maior flexibilidade de projeto, geralmente maiores capacidades de fluxo e, quase sempre, são de menor custo(14). Outras vantagens das colunas pulsadas de pratos perfurados são(44) :

- pequeno tempo de residência (fator de 3 a 5 em relação aos misturadores-decantadores);

- uma só interface solvente-solução por aparelho, o que reduz a radiólise e permite eliminar facilmente os precipitados acumulados;

- facilmente seguras do ponto de vista nuclear, por sua própria forma;

As desvantagens são (44) :

- difíceis de calcular e extrapolar para o real;

- eficácia conveniente até um diâmetro de 300 mm somen

te, ou seja, uma vazão global da ordem de 1500 l/h. Além deste diâmetro é necessário utilizar pratos de redistribuição das fases, que aumentam um pouco o peso da construção.

Tais equipamentos são usados nas usinas de reprocessamento da "Nuclear Fuel Service" (NFS) e da "Eurochemic" e, ainda, no ciclo de purificação-concentração de plutônio em "Marcoule"(44).

Em relação aos misturadores-decantadores observa-se que podem ser construídos em todas as dimensões, permitindo tratar vazões muito grandes de soluções e é fácil o cálculo do seu número de estágios úteis(44). Apresentam, entretanto, as seguintes desvantagens(44) :

- tempo de residência elevado, que é inútil quando a velocidade de transferência é alta, como para o U e Pu, é nefasto pela radiólise;
- dificuldade em torná-los nuclearmente seguros.

Na França estes equipamentos são os mais utilizados no tratamento de combustíveis pouco irradiados(44).

Tem despertado um interesse cada vez maior, no reprocessamento de combustível nuclear, o uso de contactores que minimizem a exposição do solvente à radiação de produtos de fissão. Principalmente no reprocessamento de combustível de reatores super-regeneradores para os quais a economia é melhorada pelo processamento de combustível com pouco tempo de resfriamento(53). Webster (apud STEVENSON⁵³) relata experiências com um misturador-decantador centrífugo para separação de plutônio e urânio de produtos de fissão radioativos. A unidade testada durante um ano demonstrou ter muitas vantagens sobre os misturadores-decantadores convencionais.

Extratores-centrífugas, não especificamente nucleares, já existem há muitos anos(44). São eles: Podbielnak, Quadronic, uma va

riação melhorada do anterior, e o Luwesta. Tais aparelhos parecem não interessar aos pesquisadores do ponto de vista nuclear, que procuram desenvolver equipamentos aplicáveis especialmente a seus problemas(44). Assim é que MICHEL⁴⁴ descreve e mostra a teoria relacionada ao extrator-centrífuga Dollfus-Robatel, cujo interesse principal está em suas grandes possibilidades de vazão para um volume total muito pequeno. Menciona ainda trabalhos que estão sendo feitos no Oak Ridge National Laboratory e no Savannah River Laboratory (U.S.A.).

É importante notar que ao se tratar com isótopos físicos U-235, Pu-239, U-233 há necessidade de técnicas especiais de controle, visando evitar sua acumulação, que poderia conduzir ao desencadeamento de uma reação nuclear. Esta estaria longe de uma explosão atômica, mas poderia, contudo, produzir desgastes importantes no equipamento, ocasionando riscos para o pessoal de operação e, nos casos graves, para as populações vizinhas(52).

Evita-se este gênero de acidentes por imposições na forma e dimensões dos aparelhos. A utilização de um equipamento com geometria sub-crítica, como técnica de segurança, limita consideravelmente as possibilidades de escolha do equipamento de extração, como demonstram os seguintes exemplos(52):

- uma bateria de misturadores-decantadores sub-crítica para a purificação do plutônio não poderia ter senão alguns centímetros de altura, e seu desenvolvimento horizontal será, então, ilimitado:

- o diâmetro de uma coluna pulsada para descontaminação do U-235 não poderá ultrapassar vinte centímetros.

Tais limites podem ser aumentados introduzindo-se no sistema um segundo fator de segurança, como por exemplo, estabelecer uma concentração máxima do elemento físsil(52). Na prática, a utilização de geometria sub-crítica é o método mais interessante, não sendo infelizmente o mais econômico(52).

Além dos problemas de criticalidade, tem que se levar em conta a forte radioatividade gama de certos produtos de fissão e a alta toxidez, de certos elementos a ser manipulados, como plutônio e estrôncio(52). Isso acarreta graves problemas no caso de intervenções nos equipamentos, que ficam alojados em espessas células de concreto. As intervenções requerem geralmente, antes da autorização de acesso ao pessoal, a evacuação das soluções radioativas, a descontaminação ao menos parcial do equipamento, assim como a utilização de roupas especiais do tipo "escafandro". Estes fatores reduzem fortemente as possibilidades de intervenção e sua eficácia, aumentando também o custo(52).

O controle das unidades de extração, portanto, deve se efetuar à distância, e as necessidades de manutenção devem ser reduzidas ao mínimo. Assim, por exemplo, nas zonas ativas não se utilizam correias, válvulas, bombas. As transferências de solução são efetuadas por sifonagem, jatos de vapor, ar comprimido, etc(52). As partes que necessitem de intervenções frequentes, como os motores, são colocados fora dos recintos, e ligados de forma adequada aos aparelhos(52).

CAPÍTULO VI

CÁLCULO DE COLUNA DE EXTRAÇÃO COM FOSFATO DE TRIBUTILA

6.1 - Introdução

Descreve-se neste capítulo um método de cálculo do número de estágios teóricos necessários à separação de vários constituintes de uma solução aquosa pelo fosfato de tributila. Um programa de computador escrito especialmente para este fim é também descrito. Ele opera até com 20 componentes, com traços, admite até 100 estágios em cada seção contendo várias características importantes ainda não tratadas em outros trabalhos.

Quando a alimentação, num processo de extração, contém mais de um componente extraível a operação mais conveniente é a extração fracionada (v. 4.3.2). Por outro lado, a coluna é o equipamento de extração mais usado no reprocessamento. Sendo assim, procurou-se determinar o número de estágios teóricos de uma coluna de extração fracionada, que se constitui de duas seções: a de extração e a de lavagem. A figura 6.1 mostra um esquema de referência. A alimentação F contém LN componentes, entre os quais LE são especificados e LT são traços. As concentrações nos fluxos aquoso e orgânico são designadas, respectivamente,

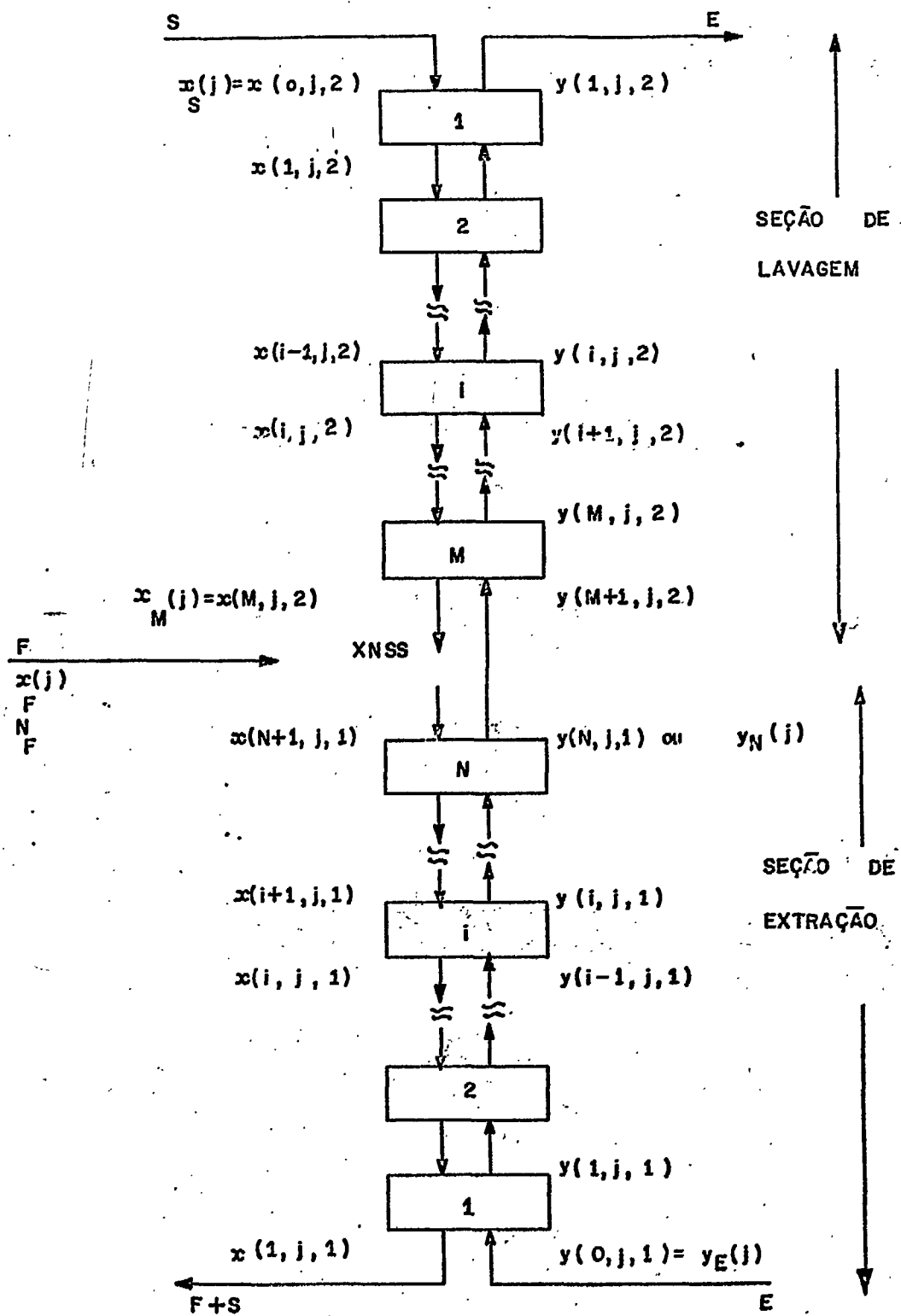


FIGURA. 6-1- Coluna de Extração Fracionada

por $x(i, j, k)$ e $y(i, j, k)$. Os índices se referem a:

i - estágio teórico genérico

j - componente genérico

k - seção (1 para a de extração e 2 para a de lavagem).

Os símbolos utilizados nesta parte podem parecer demasiadamente extensos ou pouco claros, isto se deve à preocupação de não perder o relacionamento com o programa executado em FORTRAN. A tabela 6.5, no fim deste capítulo, dá a nomenclatura usada, completando estes comentários iniciais.

A maior parte das expressões contidas neste capítulo foi deduzida por OLANDER⁵⁵. Adotaram-se alguns critérios diferentes em diversos pontos na solução do problema, quais sejam:

- fim de estágio
- tratamento dos traços
- cálculo de estágio na lavagem
- admissão de solução com descontaminação ou recuperação melhores do que as fixadas
- cálculo das relações mínimas

Algumas características importantes, fruto de diversas tentativas de solução do problema, somente serão apresentadas nas discussões finais.

6.1.1 - Fundamentos teóricos

O cálculo de uma coluna se baseia essencialmente em balanços de material e no uso das condições de equilíbrio em cada estágio.

Quando os dois líquidos, solução aquosa e solvente, são

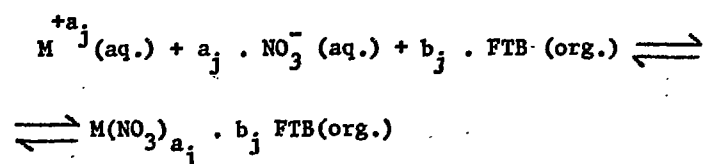
postos em contacto num estágio, há uma distribuição dos diversos componentes entre eles até se estabelecer o equilíbrio, que é descrito pelos coeficientes de distribuição dos componentes. Quando estes são constantes ao longo da coluna e para todos os componentes, o cálculo se torna bem mais simples. Entretanto, a presença de várias espécies extraíveis modifica o processo de distribuição de cada uma delas, inclusive do ácido nítrico, num sistema com fosfato de tributíla(8). Assim, para concentrações ácidas abaixo de 5M, os coeficientes de distribuição do urânio são tanto maiores quanto maior a concentração de ácido, por causa do efeito salino do íon nitrato. A concentrações maiores do que 5M, aproximadamente, o aumento da concentração de ácido vai inibir a extração de urânio. É que o ácido nítrico é extraído, em quantidade suficiente para diminuir o FTB livre, e que deveria ser gasto em extrair o urânio. Além disso, efeitos similares têm sido observados na extração de outros elementos com fosfato de tributíla(8).

Portanto, considerar distribuições dependentes é tentar se aproximar mais do fenômeno real. Isto é levado em conta neste trabalho.

Utiliza-se aqui para a determinação do número de estágios da coluna um método numérico de "estágio por estágio". Um método gráfico exigiria o conhecimento das curvas de distribuição de cada componente, a diversas concentrações dos outros. Seria análogo ao mostrado no item 4.3.3. e figura 4.25 para o caso de dois componentes. No presente caso, como se têm muitos componentes, as operações gráficas se complicariam bastante. Além disso, sua realização dependeria da obtenção das curvas de distribuição, por informações ou por sua determinação experimental. Portanto, mostrou-se mais conveniente o método numérico. Este difere do usado em destilação multicomponente ou extração de solutos orgânicos, que não dissociam ou reagem em fase alguma, num ponto importante(55): a variação dos coeficientes de distribuição com a composição, necessária na técnica estágio por estágio, não pode ser caracterizada somente pelos desvios de idealidade expressos pelas equações de Van Laar,

Porter ou Margules. Para os sistemas inorgânicos aqui considerados, os coeficientes de distribuição seriam fortemente dependentes da concentração, mesmo para solutos ideais. A natureza da variação em soluções ideais depende de dois fatores, a dissociação do soluto na fase aquosa e sua complexação com fosfato de tributíla (FTB) na fase orgânica.

Segundo OLANDER⁵⁵ as propriedades de distribuição de nitratos metálicos podem ser razoavelmente descritas pela seguinte reação de complexação:



cuja constante de ação das massas é :

$$K_j = \frac{\left(M(NO_3)_{a_j} \cdot b_j FTB \right)_{org.}}{\left(M^{+a_j} \right)_{aq.} \left(NO_3^- \right)_{aq.}^{a_j} \left(FTB \right)_{org.}^{b_j}} \quad 6.2$$

onde os termos entre parênteses são concentrações. Daí, tem-se que o coeficiente de distribuição de um componente j é :

$$C.D. = K_j \cdot NO_3^-^{a_j} \cdot FTB^{b_j} \quad 6.3$$

Assim é que apenas três constantes, K_j , a_j e b_j , descrevem as condições de equilíbrio para cada componente, e o efeito de todos os outros solutos extraíveis fica implícito nos termos de concentrações do FTB e do íon nitrato.

Ao se considerar, na equação 6.2, os termos entre parênteses como concentrações, e não como atividades, estão se admitindo⁽⁵⁵⁾:

- coeficientes de atividade unitários para todas as espécies,
- dissociação completa do soluto na fase aquosa,
- nenhuma reação lateral competitiva.

Apesar de tais hipóteses serem bastante precárias o conceito de reação de complexação é um método bastante atrativo para descrever o comportamento do coeficiente de distribuição, conforme o próprio OLANDER⁵⁵ afirma.

BENEDICT⁸ também usa esse conceito para resolver um problema de separação de Zr e Hf, conforme já citado em 4.3.3.

Na expressão 6.3, as concentrações do íon nitrato no fluxo aquoso, que sai do estágio genérico i , na seção de extração e de lavagem são designadas, respectivamente, por X_{NE} e X_{NS} .

Se N_E e N_S , respectivamente, as concentrações de agente salino no fluxo aquoso de extração e no fluxo aquoso de lavagem a expressão 6.1 mostra que:

$$X_{NE} = N_E + \sum_{j=1}^{LN} a_j \cdot x(i, j, 1) \quad 6.4$$

$$X_{NS} = N_S + \sum_{j=1}^{LN} a_j \cdot x(i, j, 2) \quad 6.5$$

Na alimentação a concentração de íon nitrato X_{NF} é :

$$X_N = N_F + \sum_{j=1}^{LN} a_j \cdot x_F(j) \quad 6.6$$

onde N_p é a concentração de agente salino.

A expressão 6.1 também mostra que a concentração de FTB combinado, no estágio genérico i , é :

$$\sum_{j=1}^n b_j \cdot y(i, j, k)$$

portanto, se a concentração total de FTB no fluxo orgânico for C , a concentração de FTB livre (Y_T) no fluxo orgânico será:

$$Y_T = C - \sum_{j=1}^{LN} b_j \cdot y(i, j, k) \quad 6.7$$

Os componentes traços não precisam comparecer nos cálculos dessas concentrações (6.4, 6.5, 6.6 e 6.7).

O balanço de material em um estágio genérico i , para um componente genérico j , na seção de extração, fornece a seguinte equação, de acordo com a figura 6.1:

$$(F + S) \cdot x(i + 1, j, 1) + E \cdot y(i - 1, j, 1) = (F + S) \cdot x(i, j, 1) + E \cdot y(i, j, 1)$$

ou

$$x(i + 1, j, 1) = x(i, j, 1) + \frac{E}{F + S} \cdot \left(y(i, j, 1) - y(i - 1, j, 1) \right) \quad 6.8$$

em que:

F = fluxo de solução de alimentação

E = fluxo de solvente orgânico

S = fluxo de solução de lavagem

Analogamente, na seção de lavagem (figura 6.1):

$$E \cdot y(i+1, j, 2) + S \cdot x(i-1, j, 2) = E \cdot y(i, j, 2) + S \cdot x(i, j, 2)$$

ou

$$y(i+1, j, 2) = y(i, j, 2) + \frac{S}{E} \cdot \left[x(i, j, 2) - x(i-1, j, 2) \right] \quad 6.9$$

As equações 6.8 e 6.9 constituem a base do cálculo da coluna juntamente com a expressão 6.3, do coeficiente de distribuição.

É interessante observar, que no cálculo de íon nitrato na seção de lavagem, ou seja, ao se usar 6.5 ainda não são conhecidos os valores de $x(i, j, 2)$ correspondentes, daí o cálculo ser feito por tentativas. São admitidos valores iniciais de $x(i, j, 2)$, estimados X_{NS} e posteriormente os coeficientes de distribuição. Procura-se então corrigir $x(i, j, 2)$ de acordo com (ver APÊNDICE I) :

$$x_c(i, j, 2) = y(i, j, 2) \cdot \frac{X_{NS} + a_j^2 \cdot x(i, j, 2)}{D(i, j, 2) \cdot X_{NS} + y(i, j, 2) a_j^2} \quad 6.10$$

onde $D(i, j, 2)$ é o coeficiente de distribuição do componente j , no estágio i da seção de lavagem ($k = 2$).

Cada novo valor obtido é comparado com o antigo. Se o erro relativo entre eles for menor que 1/1000 prosseguem-se os cálculos. Caso contrário, avalia-se novamente X_{NS} , coeficientes de distribuição etc. até que isto ocorra. Os componentes traços não se envolvem nestas tentativas porque não influem na concentração de nitrato total nem no FTB. Para eles aplica-se simplesmente a relação de equilíbrio:

$$y(i, j, k) = D(i, j, k) \cdot x(i, j, k) \quad 6.11$$

isto é :

.135.

$$x(i, j, 2) = \frac{y(i, j, 2)}{D(i, j, 2)} \quad 6.12$$

Na seção de extração a concentração de FTB livre pode ser calculada pelo uso de 6.7 combinada com 6.3 e 6.11, o que conduz à seguinte equação:

$$3C_3 Y_T^3 + 2C_2 Y_T^2 + C_1 Y_T - C = 0 \quad 6.13$$

em que

$$C_1 = 1 + \sum_{j=1}^{LN} k_j \cdot X_N^{a_j} \cdot x(i, j, k)$$

onde a soma inclui somente os componentes para os quais $b_j = 1$, e

$$C_2 = \sum_{j=1}^{LN} K_j \cdot X_N^{a_j} \cdot x(i, j, k)$$

onde a soma inclui somente os componentes de $b_j = 2$, e finalmente, C_3 idêntico a C_2 , a não ser no fato de que na soma devem ser considerados os componentes de $b_j = 3$.

Como foi visto, na reação de complexação 6.1, o valor de b_j indica o número de moléculas de FTB que estão contidas numa molécula do complexo formado com o soluto. Como não se tem observado(55) com plexo algum com mais de 3 moléculas de FTB, em 6.13 considera-se $b_j = 3$ o mais alto valor que pode ocorrer.

Na seção de lavagem pode ser deduzida uma equação do 5º grau para o cálculo de X_{NS} (55).

Resta ainda observar que os componentes especificados são aqueles para os quais se estabeleceu o fator de recuperação (ρ) ou o fator de descontaminação (f), que se definem pelas relações para um componente j :

$$\rho = \frac{\text{massa do componente } j \text{ que sai no extrato}}{\text{massa do componente } j \text{ na alimentação}}$$

$$f = \frac{\frac{\text{massa do componente } l \text{ que sai no extrato}}{\text{massa do componente } j \text{ que sai no extrato}}}{\frac{\text{massa do componente } l \text{ que entra na alimentação}}{\text{massa do componente } j \text{ que entra na alimentação}}}$$

onde o componente l é aquele que deve ser descontaminado.

Outras equações usadas no cálculo da coluna são:

a) balanço total de material na coluna:

$$F \cdot x_F(j) + S \cdot x_S(j) + E \cdot y_E(j) = E \cdot y(1,j,2) + (F + S) \cdot x(1,j,1) \quad 6.16$$

b) balanço de material na junção EXTRAÇÃO-ALIMENTAÇÃO-LAVAGEM :

$$F \cdot x_F(j) + S \cdot x(M,j,2) = (F + S) \cdot x(N + 1, j, 1) \quad 6.17$$

c) balanço de material na seção de extração:

$$(F + S) \cdot x(N + 1, j, 1) + E \cdot y_E(j) = (F + S) \cdot x(1,j,1) + E \cdot y(1,j,2) \quad 6.18$$

d) balanço de material na seção de lavagem:

$$S \cdot x_S(j) + E \cdot y(M + 1, j, 2) = S \cdot x(M, j, 2) + E \cdot y(1, j, 2) \quad 6.19$$

6.1.2 - Relações mínimas de fluxo

As equações de balanço de material 6.8 e 6.9 mostram que as relações $E/(F + S)$ e S/E são de importância num cálculo de coluna .

São as relações reais de fluxos.

A solução do sistema, dado a seguir, fornece os valores de S e E:

$$\frac{S}{E} = F_S \cdot \frac{S^*}{E^*} \quad 6.20$$

$$\frac{E}{F + S} = F_E \cdot \frac{E^*}{F + S^*} \quad 6.21$$

onde S^*/E^* e $E^*/F + S^*$ são as relações mínimas de fluxos, ou seja, aquelas que exigem um número infinito de estágios na seção de extração e na seção de lavagem. F_S e F_E são fatores maiores que a unidade.

De 6.20 e 6.21 obtêm-se

$$E = \frac{F_S \cdot F \cdot E^*}{F + S^* - F_E \cdot F_S \cdot S^*} \quad 6.22$$

$$S = \frac{E \cdot F_S \cdot S^*}{E^*} \quad 6.23$$

As relações mínimas são calculadas considerando-se que o fluxo orgânico, passando de uma seção para outra, esteja simultaneamente em equilíbrio com o fluxo aquoso que deixa a seção de lavagem e o que entra na seção de extração. Isto equivale a dizer que ocorre "pinching", ou seja, há interseção das linhas de operação e de equilíbrio no estágio de alimentação. O "pinching" tem duas consequências importantes(14):

1^a) - sempre que ocorre "pinching" há uma concentração máxima (ou mínima, conforme o caso) que não pode ser excedida, não im

portando o número de estágios usados;

2^a) - a concentração varia pouco de estágio para estágio na região de um ponto "pinch".

Das condições de "pinch" no estágio de alimentação, conforme a figura 6.2, pode-se escrever:

$$y(N, j, 1) = D(M, j, 2) \cdot x(M, j, 2) \quad 6.24$$

$$y(N, j, 1) = D(N, j, 1) \cdot x(N + 1, j, 1) \quad 6.25$$

que indicam o equilíbrio simultâneo de $y(N, j, 1)$ com $x(M, j, 2)$ e $x(N + 1, j, 1)$.

De acordo com 6.3 os coeficientes de distribuição, que constam de 6.24 e 6.25, são dados por :

$$D(M, j, 2) = K_j \cdot X_{NS}^{a_j} \cdot Y_T^{b_j}$$

$$D(N, j, 1) = K_j \cdot X_{NE}^{a_j} \cdot Y_T^{b_j}$$

e

$$y(N, j, 1) = K_j \cdot X_{NS}^{a_j} \cdot Y_T^{b_j} \cdot x(M, j, 2) \quad 6.26$$

$$y(N, j, 1) = K_j \cdot X_{NE}^{a_j} \cdot Y_T^{b_j} \cdot x(N + 1, j, 1) \quad 6.27$$

Pelas definições de recuperação (ρ) e fator de descontinuação (f), pode-se escrever para o componente 1 e para um componente especificado genérico j (ver figura 6.1):

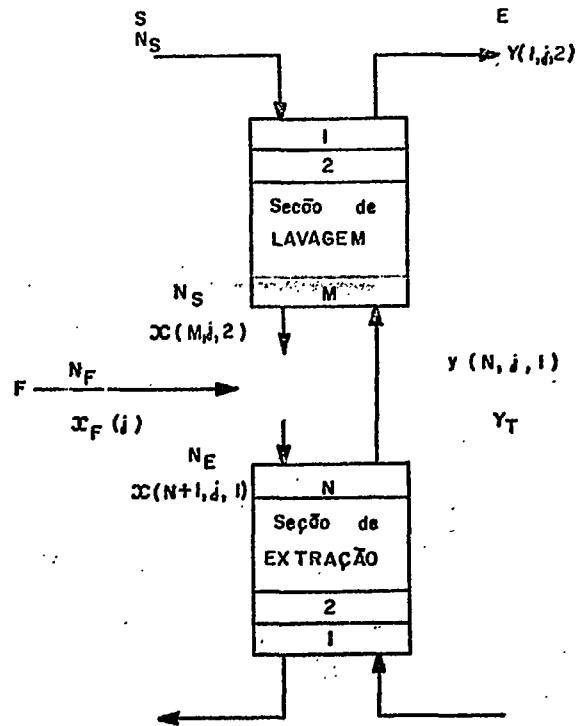


FIG. 6-2 — ESQUEMA DE REFERÊNCIA PARA O CÁLCULO DAS RELAÇÕES MÍNIMAS DE FLUXOS

.140.

$$y(1, 1, 2) = \frac{\rho}{E} \cdot F \cdot x_F(1) \quad 6.28$$

$$y(1, j, 2) \leq \frac{\rho \cdot F \cdot x_F(j)}{E \cdot f(j)} \quad 6.29$$

Supondo-se nulas as concentrações dos componentes na solução de lavagem, que entra no topo da coluna, de acordo com 6.19, tem-se que:

$$E \cdot y(N, 1, 1) - E \cdot y(1, 1, 2) = S \cdot x(M, 1, 2) \quad 6.30$$

$$E \cdot y(N, j, 1) - E \cdot y(1, j, 2) = S \cdot x(M, j, 2) \quad 6.31$$

Substituindo $y(1, 1, 2)$ e $y(1, j, 2)$ por seus valores fica:

$$E \cdot y(N, 1, 1) - \rho \cdot F \cdot x_F(1) = S \cdot x(M, 1, 2) \quad 6.32$$

$$E \cdot y(N, j, 1) - \frac{\rho \cdot F \cdot x_F(j)}{f(j)} \leq S \cdot x(M, j, 2) \quad 6.33$$

De 6.32 se estabelece o valor de E .

$$E = \frac{F \cdot \rho \cdot x_F(1) + S \cdot x(M, 1, 2)}{y(N, 1, 1)} \quad 6.34$$

Levando 6.34 a 6.33, fica:

$$\frac{F \cdot \rho \cdot x_F(1) + S \cdot x(M, 1, 2)}{y(N, 1, 1)} \cdot y(N, j, 1) - \frac{\rho \cdot F \cdot x_F(j)}{f(j)} \leq S \cdot x(M, j, 2)$$

6.35

Daí, obtém-se

$$S \geq \rho \cdot F \left(\frac{1}{x(M,1,2)} \cdot \frac{x_F(1)}{d(j)} - \frac{x_T(j)}{f(j) \cdot x(M,j,2)} \cdot \frac{d(j)+1}{d(j)} \right)$$

ou

$$S \geq \frac{\rho \cdot F}{d(j)} \left(\frac{x_F(1)}{x(M,1,2)} - \frac{x_T(j)}{f(j)} \cdot \frac{d(j)+1}{x(M,j,2)} \right) \quad 6.36$$

onde

$$d(j) = \frac{y(N,1,1) \cdot x(M,j,2)}{y(N,j,1) \cdot x(M,1,2)} - 1$$

Como se considera ocorrência de "pinching" no estágio de alimentação os valores de $y(N,1,1)$ e $y(N,j,1)$, de acordo com 6.26, são dados por :

$$y(N,1,1) = K_1 \cdot X_{NS}^{a_1} \cdot Y_T^{b_1} \cdot x(M,1,2)$$

$$y(N,j,1) = K_j \cdot X_{NS}^{a_j} \cdot Y_T^{b_j} \cdot x(M,j,2)$$

Assim,

$$d(j) = \frac{K_1}{K_j} \cdot X_{NS}^{(a_1 - a_j)} \cdot Y_T^{(b_1 - b_j)} - 1 \quad 6.37$$

Para um determinado componente j o valor de S é :

$$S(j) = \frac{\rho \cdot F}{d(j)} \left(\frac{x_F(1)}{x(M,1,2)} - \frac{x_T(j)}{f(j)} \cdot \frac{d(j)+1}{x(M,j,2)} \right) \quad 6.38$$

Escolhendo-se o maior entre os valores de $S(j)$ e designando-o por S' , e o menor valor por S'' , as relações mínimas de fluxos S^*/E^* e $E^*/(F + S^*)$ podem ser dados por :

.142.

$$\frac{S^*}{E^*} = \frac{S''}{E''}$$

$$\frac{E^*}{F + S^*} = \frac{E''}{F + S''}$$

onde E' e E'' são obtidos de 6.34 correspondendo, respectivamente, aos valores de S' e S'' .

As igualdades anteriores também se escrevem :

$$\frac{S^*}{E^*} = \frac{S'' \cdot y(N, 1, 1)}{\rho \cdot F \cdot x_F(1) + S' \cdot x(M, 1, 2)} \quad 6.39$$

$$\frac{E^*}{F + S^*} = \frac{\rho \cdot F \cdot x_F(1) + S'' \cdot x(M, 1, 2)}{(F + S') \cdot y(N, 1, 1)} \quad 6.40$$

A resolução do sistema acima fornece os valores de S^* e E^* . Fazendo

$$\frac{\rho \cdot F \cdot x_F(1)}{x(M, 1, 2)} = B$$

obtem-se

$$S^* = \frac{F \cdot S'' \cdot (B + S'')}{(F + S') (B + S') - S''(B + S'')} \quad 6.41$$

$$E^* = \frac{S^* F \cdot \rho \cdot x_F(1) + S' \cdot x(M, 1, 2)}{S'' \cdot y(N, 1, 1)} \quad 6.42$$

Das equações 6.26 e 6.27 tem-se que :

$$k_j \cdot K_{NS}^{a_j} \cdot Y_T^{a_j} \cdot x(M, j, 2) = K_j \cdot X_{NE}^{a_j} \cdot Y_T^{b_j} \cdot x(N + 1, j, 1)$$

.143.

$$x(M, j, 2) = \left(\frac{x_{NE}}{x_{NS}}\right)^{a_j} \cdot x(N+1, j, 1) \quad 6.43$$

Por outro lado, do balanço de material na junção das duas seções da coluna com o estágio de alimentação obtém-se:

$$x(N+1, j, 1) = \frac{F \cdot x_F(j) + S^* \cdot x(M, j, 2)}{F + S^*}$$

que levado a 6.43 dá

$$x(M, j, 2) = \frac{F \cdot x_F(j)}{\left(\frac{x_{NS}}{x_{NE}}\right)^{a_j} (F + S^*) - S^*}$$

ou

$$x(M, j, 2) = \frac{F \cdot x_F(j)}{(F + S^*) \left(\frac{x_{NS}}{x_{NE}}\right)^{a_j} - S^*} \quad 6.44$$

onde

$$P = \frac{x_{NS}}{x_{NE}} = x_{NS} \cdot \frac{F + S^*}{S^* \cdot x_{NS} + F \cdot x_{NF}} \quad 6.45$$

A concentração de FTB livre é dada pela equação 6.13 (item anterior). A concentração de íon nitrato no fluxo aquoso que sai da seção de lavagem é calculada pela equação 6.5 onde se substitui $x(i, j, 2)$ por $x(M, j, 2)$.

Em resumo, o cálculo das relações mínimas de fluxos se

desenvolve nas seguintes etapas:

1. estimativa inicial de S^* , E^* e $x(M,j,2)$;
2. cálculo das concentrações de íon nitrato total X_{NS} e X_{NF} ;
3. cálculo de Y_T
4. cálculo de $d(j)$ e $S(j)$ para os componentes especificados, pelas fórmulas 6.37 e 6.38;
5. escolha do maior valor de $S(j)$ e do menor, designando-os, respectivamente, por S' e S'' ;
6. cálculo de S^* pela fórmula 6.41;
7. cálculo de P pela fórmula 6.45;
8. cálculo de $x(M, j, 2)$ por 6.44;
9. comparação entre a estimativa inicial de $x(M,j,2)$ e o calculado. Um erro relativo maior que 1/1000 impõe uma nova tentativa, a partir da etapa, 2, tomando-se como $x(M,j,2)$ a média entre o valor calculado e o anterior.

Como OLANDER⁵⁵, admitiu-se neste cálculo ocorrência de pontos "pinch" para cada seção no estágio de alimentação. Segundo esse autor, este critério é o mais conveniente e facilmente calculável, apesar do fato de representar, para o caso de dois ou mais macrocomponentes, uma solução particular para o problema matemático. Para coeficientes de distribuição constantes BENEDICT⁸ demonstra geometricamente que a condição citada é necessária e suficiente. Afirma ainda OLANDER⁵⁵ que embora certamente haja fluxos mínimos para sistemas de extração com FTB, a solução analítica baseada no alcance simultâneo de equilíbrio em ambas as seções no estágio de alimentação não é válida no caso geral. Contudo, em muitos casos, parece dar uma aproximação razoável para a ordem de grandeza das taxas de fluxo requeridas para a separação. Desse modo, na falta de melhor técnica para calcular a restrição real de equilíbrio,

.145.

seu uso, como ponto de partida para os cálculos, parece apropriado(55).

.1.1.

6.2 - Cálculo da coluna

6.2.1 - Introdução

O projeto de qualquer equipamento de extração envolve a determinação de dois parâmetros básicos (54) : capacidade total de fluxo ("throughput") e requisitos de estágios. O primeiro determina o tamanho do equipamento, sendo limitado pela velocidade de inundação (v. 4.4.2) no caso de uma coluna ou, pela zona de decantação no caso de um misturador-decantador. O segundo determina o número de estágios em um misturador-decantador ou a altura numa coluna. Os dados para a capacidade de fluxo e requisitos de estágio para um sistema particular usando um equipamento especificado são geralmente determinados em usina piloto (54).

Conforme TREYBAL³⁵ a altura de uma coluna pode ser determinada através do conceito de estágio teórico, ou seja:

- calcula-se o número n de estágios teóricos (como indicado no capítulo 4) necessários à separação;

- determina-se experimentalmente a Altura de coluna Equivalente a um Estágio Teórico (A.E.E.T);

o produto n. A.E.E.T é a altura da coluna.

O programa COLUNA, desenvolvido aqui, dá o número de estágios teóricos de uma coluna de extração. As equações para cada estágio são simples, como visto no item anterior, e a complexidade do programa se deve a :

a) solução de alimentação apresenta grande número de componentes, com concentrações bem diversas;

b) todos os coeficientes de distribuição são variáveis.

O programa se baseou em trabalho de OLANDER⁵⁵, onde são resolvidos alguns problemas desse tipo. Procurou-se resolver, neste trabalho, o problema mais geral possível.

6.2.2 - Descrição do programa

O programa COLUNA (listagem no APÊNDICE II) é formado por um programa principal e quatro sub-rotinas. O programa principal tem por função ler e imprimir os dados de entrada, fazer alguns cálculos iniciais e, então, pelas sub-rotinas calcular as relações mínimas de fluxos na coluna, determinar o número de estágios na seção de extração, estabelecer a continuidade desta seção com a de lavagem, determinar seu número de estágios, verificar a coerência dos resultados encontrados e, finalmente, escrever os resultados.

As funções de cada sub-rotina são:

MIREF - calcula as relações mínimas de fluxos na coluna;

NMEST - calcula o número de estágios teóricos da seção

de extração ou da seção de lavagem;

VALYT - calcula a concentração de FTB livre no fluxo orgânico saindo de um estágio, na seção de extração (resolve a eq. 6.13);

GRAU3 - resolve as equações do 2º e 3º grau que apareçam em VALYT.

As figuras 6.3, 6.4 e 6.5 contêm diagramas bloco do programa principal e das sub-rotinas MIREF e NMEST. Uma descrição mais detalhada é dada a seguir:

a) PROGRAMA PRINCIPAL - é feito, basicamente, para busca de solução por tentativas. Após leitura dos dados e inicialização, calculam-se as relações mínimas de fluxos S^*/E^* e $E^*/(S^* + F)$ e a de operação S/E e $F/(S + F)$ conforme mostrado em 6.1.2.

Feito isto são calculadas as concentrações dos componentes especificados (de ρ e f conhecidos) no extrato orgânico e no refinado aquoso. As primeiras são dadas pela definição de fator de recuperação (eq. 6.14):

$$y(1,j,2) = \frac{\rho \cdot F \cdot x_F(j)}{E \cdot f}$$

e as outras pelo balanço total de material na coluna:

$$x(1,j,1) = \frac{F \cdot x_F(j) + S \cdot x_S(j) + E \left[y_E(j) - y(1,j,2) \right]}{F + S}$$

As concentrações desses componentes nas outras extremidades da coluna são estimadas. Para os componentes não especificados as concentrações no refinado, extrato, fluxo orgânico saindo da extração e fluxo de saída da lavagem são estimadas.

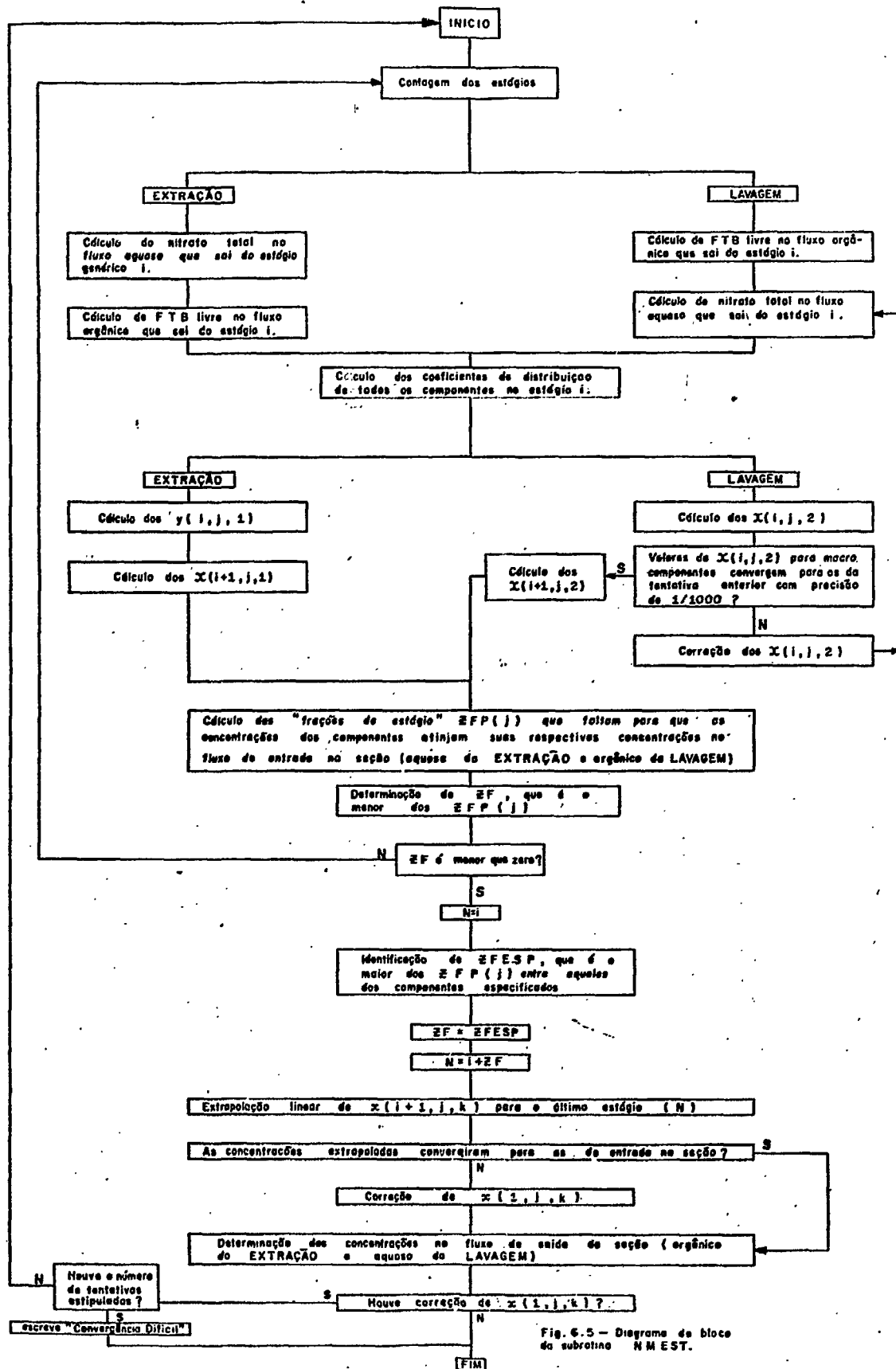


Fig. 6.5 - Diagrama de bloco da subrotina NMEST.

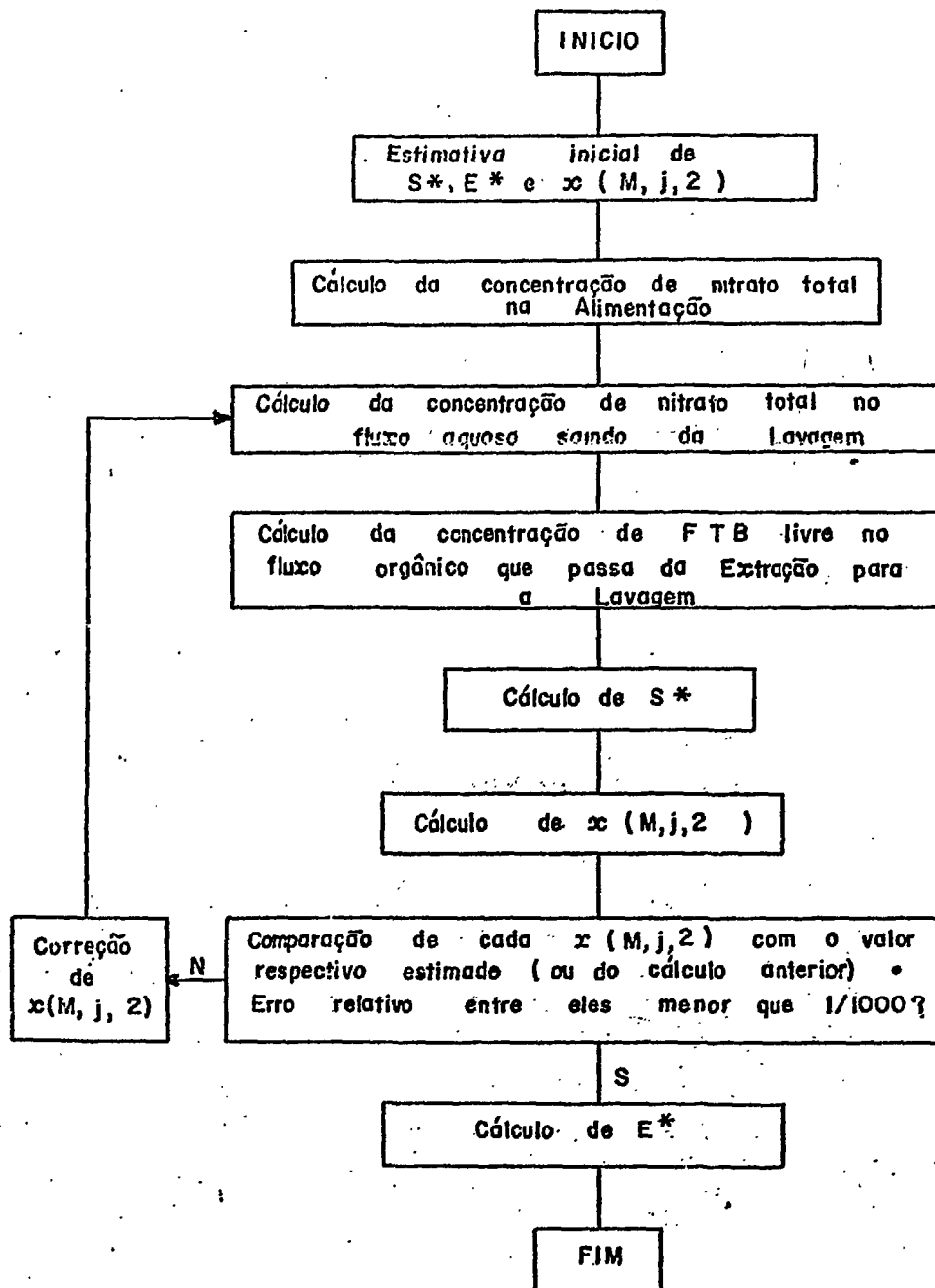


FIG. 6.4 -- Diagrama de Bloco da Subrotina MIREF

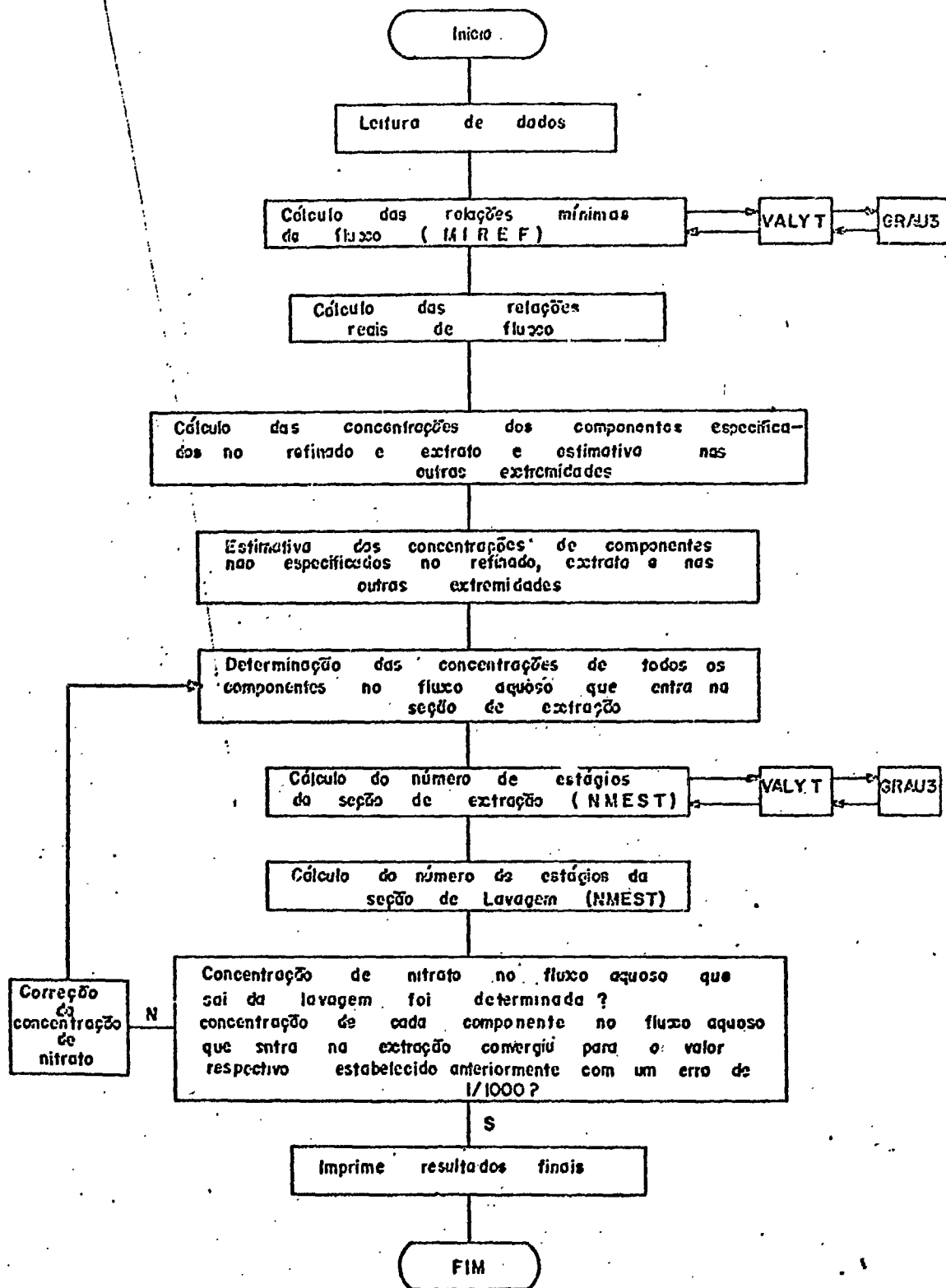


FIGURA. 6:3— DIAGRAMA DE BLOCO DO PROGRAMA PRINCIPAL

Determina-se, então, o número de estágios da seção de extração obtendo-se as concentrações $y(N, j, 1)$. Necessariamente, tem-se

$$y(N, j, 1) = y(M + 1, j, 2),$$

que possibilita o cálculo do número de estágios da seção de lavagem.

Após verificação da concentração do íon nitrato total no fluxo aquoso que deixa a seção de lavagem, e balanço de material para cada componente na junção EXTRAÇÃO-ALIMENTAÇÃO-LAVAGEM para recalcular as concentrações de todos os componentes no fluxo aquoso entrando na seção de extração, está concluído o programa.

A concentração de nitrato total, de acordo com 6.5 é :

$$X_{NS} = N_S + \sum_{j=1}^{LN} a_j \cdot x(M, j, 2)$$

O valor obtido é comparado com o da tentativa anterior (ou com o estimado, se for a primeira tentativa). Se o erro relativo entre eles é menor que 1/1000, considera-se satisfatório o cálculo. Caso contrário, volta-se ao início da extração, com o último valor de X_{NS} .

Antes de iniciar novamente a extração é que se faz o balanço citado anteriormente (eq. 6.17) obtendo-se:

$$x(N + 1, j, 1) = \frac{F \cdot x_F(j) + S \cdot x(M, j, 2)}{F + S}$$

Estes valores são, respectivamente, comparados com os da tentativa anterior (ou estimados inicialmente). Se para cada componente o erro relativo entre os dois valores for menor que 1/1000 consideram-se determinadas as concentrações $x(N + 1, j, 1)$. Se isto ocorre, admitem-se novos valores para a tentativa seguinte.

.153.

Quando os valores de X_{NS} e de $x(N + 1, j, 1)$ convergirem simultaneamente o cálculo estará terminado.

b) Sub-rotina MIREF - calcula as relações mínimas de fluxos na coluna, ou seja, S^*/E^* e $E^*/(S^* + F)$, as quais requerem número infinito de estágios na seção de extração e de lavagem. Segue as etapas indicadas em 6.1.2.

c) Sub-rotina NMEST - determina o número de estágios em cada seção. O cálculo é feito a partir do primeiro estágio da seção (ver figura 6.1).

Na seção de extração, tendo-se as concentrações (dadas, calculadas ou estimadas) dos diversos componentes no refinado, calculam-se as no fluxo orgânico, em equilíbrio com o primeiro, e que sai do estágio 1. Isto é feito de acordo com a equação 6.11 para $i = 1$, $k = 1$ e $j = 1$ a IN , isto é,

$$y(1, j, 1) = D(1, j, 1) \cdot x(1, j, 1)$$

Por balanço de material no estágio 1, usando a equação 6.8 para $i = 1$, tem-se :

$$x(2, j, 1) = x(1, j, 1) + \frac{E}{E + S} \cdot \left[y(1, j, 1) - y(0, j, 1) \right]$$

Passa-se então ao segundo estágio, efetuando-se a mesma sequência, isto é, são calculados os $y(2, j, 1)$, e após, os $x(3, j, 1)$. Quando as concentrações $x(i + 1, j, 1)$ no fluxo aquoso alcançarem os respectivos valores de $x(N + 1, j, 1)$, de entrada na seção e estabelecida no programa principal, o trabalho está terminado e o valor de i em questão indicará o número N de estágios desta seção.

Se algum valor de $x(i + 1, j, 1)$ não for essencialmente igual a $x(N + 1, j, 1)$ os cálculos serão refeitos com melhores estimati

vas de $x(i, j, 1)$.

Antes de passar à seção de lavagem são calculadas as concentrações dos componentes no fluxo orgânico, que sai da seção de extração, pelo balanço de material nesta seção (v. item 6.1.1):

$$y(N, j, 1) = \frac{x(i + 1, j, 1) - x(1, j, 1)}{A} + y_E(j)$$

onde

$$A = \frac{E}{S + F}$$

Como visto na descrição do programa principal a resolução da seção de extração fornece as concentrações dos diversos componentes no fluxo orgânico que entra na seção de lavagem, $y(M + 1, j, 2)$, tais que:

$$y(M + 1, j, 2) = y(N, j, 1)$$

Na seção de lavagem, a seqüência de operações é análoga à anterior (ver figura 6.1). A partir das concentrações no extrato, são calculadas as do fluxo aquoso que está saindo do estágio 1 e em equilíbrio com o primeiro. Emprega-se aqui também a expressão 6.11 obtendo-se, para $i = 1$ e $K = 2$:

$$x(1, j, 2) = \frac{y(1, j, 2)}{D(1, j, 2)}$$

É feito a seguir o balanço de material no estágio 1 obtendo-se, como indicado em 6.9, para $i = 1$ a expressão:

$$y(2, j, 2) = y(1, j, 2) + \frac{S}{E} x(1, j, 2) - x(0, j, 2)$$

que fornece as concentrações no fluxo orgânico que entra no estágio 1,

podendo-se passar ao segundo estágio e seguintes. Quando os valores de $y(i + 1, j, 2)$ alcançarem os de $y(M + 1, j, 2)$ obtidos da seção de extração, encerram os cálculos. O valor de i designará então o número de estágios M da seção de lavagem. De um balanço de material nesta seção, são determinadas as concentrações no fluxo aquoso que sai dela:

$$x(M, j, 2) = \frac{y(i + 1, j, 1) - y(1, j, 2)}{A} + x_s(j)$$

onde

$$A = \frac{S}{E}.$$

Em ambas as seções, serve de referência para a admissão de mais estágios, para as correções e para a conclusão, o elemento especificado que estiver momentaneamente exigindo maior número de estágios para atingir a concentração final $x(N + 1, j, 1)$ na extração ou $y(M + 1, j, 2)$ na lavagem.

Também em ambas as seções se admite fração de estágio, baseada na extrapolação das concentrações dos dois últimos.

6.2.3 - Aplicação e resultados

O programa foi testado para a separação de urânio de produtos de fissão de uma solução alimentação, contendo ainda ácido nítrico, tório e protactínio. A extração é feita com fosfato de tributílica, cuja concentração no solvente, que entra na coluna, é 1,54M. A concentração de agente salino nos fluxos de alimentação e de lavagem é 1,8N. O solvente orgânico, que entra na seção de extração, não contém ácido. As relações mínimas de fluxo nas seções de lavagem e extração são multiplicadas, respectivamente, pelos fatores 16,82 e 1,083, para que produzam as relações de operação. Outros dados são relacionados na tabela 6.1.

A separação é especificada para o urânio - produtos de fissão, ou seja, no extrato 99,8 do urânio deve ser recuperado, e o fator de descontaminação de urânio para produto de fissão deve ser $1,7 \times 10^4$. Os produtos de fissão são admitidos como componentes traços, sendo sua concentração dada em curies/litro.

A solução obtida indica 9,43 estágios para a seção de lavagem e 2,42 para a de extração. As tabelas 6.2 e 6.3 dão as concentrações correspondentes. Na tabela 6.4 estão relacionadas, as variações do número de estágios na seção de extração e de lavagem em função das variações das concentrações dos componentes na alimentação.

TABELA 6.1

DADOS DO PROBLEMA (*)

Número do componente	Componente	a	b	K	Concentração na alimentação	Concentração na solução de lavagem	Concentração no solvente que entra
1	U	2	2	5.5	0.20 M	0.0	0.0
2	P.F.	4	2	0.0032	1200.Ci/1	0.0	0.0
3	Th	4	2	0.60	0.30 M	0.0	0.0
4	Pa	4	2	0.046	0.20 M	0.0	0.0
5	H	1	1	0.145	0.20 M	0.2	0.0

(*) OLANDER⁵⁵

T A B E L A 6.2

CONCENTRAÇÕES NA SEÇÃO DE EXTRAÇÃO

j	U	P.F.	Th	Pa	H
FASE AQUOSA					
x(1,j,1)	0,3185 X 10 ⁻⁴	0,9555 X 10 ³	0,1270 X 10 ⁻³	0,3417 X 10 ⁻¹	0,1362
x(2,j,1)	0,1862 X 10 ⁻²	0,1093 X 10 ⁴	0,3548 X 10 ⁻²	0,1048	0,2090
x(N+1,j,1)	0,1609	0,1051 X 10 ⁴	0,2422	0,1864	0,2019
FASE ORGÂNICA					
y(1,j,1)	0,1408 X 10 ⁻²	0,1057 X 10 ³	0,2632 X 10 ⁻²	0,5431 X 10 ⁻¹	0,5599 X 10 ⁻¹
y(2,j,1)	0,5324 X 10 ⁻¹	0,1088 X 10 ³	0,6621 X 10 ⁻¹	0,1499	0,6909 X 10 ⁻¹
y(N,j,1)	0,1238	0,7328 X 10 ²	0,1863	0,1172	0,5058 X 10 ⁻¹

T A B E L A 6.3

CONCENTRAÇÕES NA SEÇÃO DE LAVAGEM

FASE AQUOSA					
j	U	P.F.	Th	Pa	H
x(1,j,2)	$0,7471 \times 10^{-2}$	0,1201	$0,1619 \times 10^{-1}$	0,1107	0,1962
x(2,j,2)	$0,8011 \times 10^{-2}$	0,4291	$0,1635 \times 10^{-1}$	0,1301	0,1997
x(3,j,2)	$0,8092 \times 10^{-2}$	0,1223 X 10	$0,1630 \times 10^{-1}$	0,1332	0,2030
x(4,j,2)	$0,8107 \times 10^{-2}$	0,3259 X 10	$0,1629 \times 10^{-1}$	0,1336	0,2052
x(5,j,2)	$0,8111 \times 10^{-2}$	0,8484 X 10	$0,1627 \times 10^{-1}$	0,1336	0,2068
x(6,j,2)	$0,8112 \times 10^{-2}$	0,2189 X 10^2	$0,1627 \times 10^{-1}$	0,1335	0,2078
x(7,j,2)	$0,8113 \times 10^{-2}$	0,5626 X 10^2	$0,1626 \times 10^{-1}$	0,1335	0,2084
x(8,j,2)	$0,8113 \times 10^{-2}$	0,1444 X 10^3	$0,1626 \times 10^{-1}$	0,1334	0,2089
x(9,j,2)	$0,8113 \times 10^{-2}$	0,3704 X 10^3	$0,1626 \times 10^{-1}$	0,1334	0,2091
$x_M(j)$	$0,8005 \times 10^{-2}$	0,4674 X 10^3	$0,1608 \times 10^{-1}$	0,1332	0,2093

FASE ORGÂNICA					
j	U	P.F.	Th	Pa	H
x(1,j,2)	0,1225	$0,7267 \times 10^{-2}$	0,1838	$0,9631 \times 10^{-1}$	$0,4912 \times 10^{-1}$
y(2,j,2)	0,1237	$0,2609 \times 10^{-1}$	0,1863	0,1137	$0,4853 \times 10^{-1}$
y(3,j,2)	0,1238	$0,7453 \times 10^{-1}$	0,1864	0,1167	$0,4909 \times 10^{-1}$
y(4,j,2)	0,1238	0,1989	0,1864	0,1172	$0,4959 \times 10^{-1}$
y(5,j,2)	0,1238	0,5181	0,1863	0,1173	$0,4994 \times 10^{-1}$
y(6,j,2)	0,1238	0,1337 X 10	0,1863	0,1173	$0,5018 \times 10^{-1}$
y(7,j,2)	0,1238	0,3438 X 10	0,1863	0,1172	$0,5034 \times 10^{-1}$
y(8,j,2)	0,1238	0,8825 X 10	0,1863	0,1172	$0,5044 \times 10^{-1}$
y(9,j,2)	0,1238	$0,2264 \times 10^2$	0,1863	0,1172	$0,5051 \times 10^{-1}$

TABELA 6.4

Variação do número de estágios com a concentração na alimentação

Componente	Concentração	Extração	Lavagem
U	-5%	-1%	0,09
P.F.	-5%	0	0,12
(*) H+	+5%	0	-0,33

(*) - Variação na solução de lavagem.

T A B E L A 6.5

- Nomenclatura usada -

FTB	fosfato de tributila
i	estágio teórico
j	componente
k	seção
a	valência do componente
b	número de moléculas de FTB na molécula do complexo formado
k	constante de ação das massas
LN	número total de componentes
LE	número de componentes especificados
LT	número de componentes traços
F	fluxo de alimentação
E	fluxo de solvente orgânico
S	fluxo de solução de lavagem
x	concentração no fluxo aquoso
y	concentração no fluxo orgânico
N_E	concentração de agente salino na seção de extração
N_S	concentração de agente salino na seção de lavagem
N_F	concentração de agente salino na alimentação
X_{NE}	concentração de nitrato total na seção de extração
X_{NS}	concentração de nitrato total na seção de lavagem
X_{NF}	concentração de nitrato total na alimentação

C	concentração de FTB no solvente que entra na coluna
Y_T	concentração de FTB livre
x_F	concentração na alimentação
Y_N	concentração no fluxo orgânico que sai da seção de extração
x_M	concentração no fluxo aquoso que sai da seção de lavagem
x_S	concentração na solução de lavagem que entra no topo da coluna
Y_E	concentração no solvente que entra na base da coluna
D	coeficiente de distribuição
ρ	fator de recuperação
f	fator de descontaminação
S^*	fluxo de lavagem que dá a relação mínima de fluxos
E^*	fluxo de solvente que dá a relação mínima de fluxos
F_S	fator na seção de lavagem, ou seja, que multiplicado pela relação mínima de fluxos S^*/E^* fornece a relação de operação
F_E	fator na seção de extração
XNSS	concentração de nitrato total no fluxo aquoso que sai da seção de lavagem
M	número de estágios na seção de lavagem
N	número de estágios na seção de extração

CAPÍTULO VII

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

7.1 - Introdução

Como foi visto, o desenvolvimento do cálculo é baseado no estabelecimento das condições de equilíbrio do sistema em cada estágio teórico do extrator. Por isso, no capítulo IV, fez-se inicialmente uma revisão do equilíbrio em sistemas líquidos binários, ternários e multicomponentes. Procurou-se, a seguir, mostrar a relação de seus diagramas com a representação gráfica de processos de extração para sistemas multicomponentes, detendo-se nos cálculos para extração fracionada. Com isto ficou situado, teoricamente, o problema a resolver.

A fim de ressaltar o grande uso da técnica de extração por solvente no reprocessamento de combustíveis nucleares, no capítulo V se descrevem os métodos mais usados, destacando o processo PUREX e as propriedades do solvente nele usado, o fosfato de tributílica.

No capítulo VI, se descreveu o cálculo propriamente dito. Inicialmente apresentaram-se os fundamentos teóricos e, depois, um programa de computador capaz de calcular o número de estágios de uma co

luna trabalhando com vários componentes, meio nítrico e FTB na fase orgânica. Foi o mais trabalhoso e que exigiu maior tempo. As tentativas sucessivas no computador para acerto do programa, e posteriormente, para estudo dos resultados foram bastante demoradas. Várias modificações eram introduzidas no programa de acordo com os resultados obtidos. Embora os métodos de cálculo sejam descritos no capítulo VI, somente neste, no item (7.2) serão mostradas as dificuldades surgidas e as decisões tomadas em consequência delas.

A série de problemas surgidos mostrou aos poucos, porém muito convincentemente, a grande complexidade do problema.

É bom observar que os capítulos iniciais II e III, nos quais se fez um estudo geral de Reprocessamento de Combustíveis Nucleares e uma revisão dos métodos desenvolvidos, via seca e via úmida, constituem, praticamente, uma introdução. Com ela se pretendeu mostrar que o cálculo de coluna, problema de Engenharia Química convencional, foi abordado visando o interesse daquele campo.

7.2 - Cálculo de coluna

A solução do problema proposto apresentou, entre outras, as seguintes características:

- a) - Propriedades consideradas independentes da temperatura (fator reconhecidamente importante);
- b) - Invariabilidade de volume das fases em contacto;
- c) - Imiscibilidade completa das fases;
- d) - Coeficientes de distribuição dos componentes dependentes entre si - A presença de várias espécies extraíveis modifica o processo de distribuição de cada uma delas num sistema com fosfato de tributila;
- e) - Meio aquoso contendo nitratos e ácido nítrico;
- f) - Método numérico de estágio por estágio, como pro

cesso de cálculo - Um método numérico, apesar de ser também bastante trabalhoso, porque envolve grande número de iterações, pôde ser feito com auxílio de computador;

g) - Tratamento dos elementos traços. Verificou-se que as condições impostas nesses constituintes influem no número de estágios. Foram considerados em todos os cálculos, exceto naqueles em que sua contribuição era realmente desprezível;

h) - Admissão de solução em que o fator de descontaminação e de recuperação sejam melhores do que os dados;

i) - Cálculo das relações mínimas de fluxos (MIREF) - Adotou-se a mesma filosofia de OLANDER⁵⁵, exceto do que se admite no item h. É feito antes de iniciar o cálculo do número de estágios. Das relações mínimas S^*/E^* e $E^*/F^* + S^*$ é que se obtêm os fluxos de operação S e E. Estes são necessários, como visto, para o balanço de material no estágio;

j) - Ocorrência de máximos e de mínimos - Sendo o problema não linear era de se esperar a existência desses pontos. Sob o ponto de vista de computação eles apresentaram sérias dificuldades por não se prestarem a extrapolações. Por outro lado mostraram claramente a possibilidade de mais de uma solução para o problema. As possibilidades de sua utilização não foram inteiramente exploradas, ao contrário, contentou-se, por enquanto, com uma solução particular escolhida sem qualquer outro critério senão o de mostrar que o programa COLUNA funciona em suas linhas principais. A existência de máximos e mínimos é pesquisada nas primeiras iterações e a informação utilizada posteriormente;

k) - Componente "chave" - É o componente especificado (variável) que no estágio i, genérico está exigindo o maior número de estágios suplementares;

l) - Critério de fim de seção - Procedeu-se de maneira

diferente da de OLANDER⁵⁵, que conclui estágio quando algum componente tem concentração menor do que zero (o que pareceu muito arbitrário). Preferiu-se fixar o fim como sendo aquele em que a concentração a ser alcançada estivesse entre a calculada entre dois estágios consecutivos, e com variação na direção correta (após ultrapassar algum máximo ou mínimo, ou não)

m) - Iteração baseada na correção das concentrações do refinado ou do extrato - Não se usou o método de Newton, mas um fator igual à relação entre o valor desejado $x(N + 1, j, 1)$, ou $y(M + 1, j, 2)$ e o valor calculado. O efeito desse fator é abrandado em alguns casos;

n) - Concentração de FTB (na extração) (VALYT) - É obtida pela solução direta de uma equação de 1º, 2º ou 3º grau. No caso de haver mais de uma solução real escolheu-se a maior;

o) - Cálculo da concentração total de íon nitrato na seção de lavagem - Em lugar de se resolver uma equação do 5º grau em X_{NS} preferiu-se utilizar a expressão 6.10, que fornece novos valores de $x(i, j, 2)$ em termos dos antigos (aproximados) e, então, calcular X_{NS} (Eq. 6.5). Como consequência dessa particularidade a convergência da seção de lavagem é visivelmente mais lenta do que a de extração;

p) - Verificação de limites - A fim de facilitar a convergência é frequentemente verificado se alguma concentração ultrapassa valores incompatíveis com os dados;

q) - Fim de cálculo - O computador termina, quando tentou um número razoavelmente grande de vezes sem obter convergência, ou quando em dois ciclos consecutivos obtém as mesmas concentrações de todos os componentes, e de nitrato na junção das seções;

r) - Dados de entrada - Procurou-se realizar um programa inteiramente auto-suficiente quanto a todas as estimativas iniciais.

.169.

Alcançou-se o fim parcialmente, já que a existência de várias soluções, para cada problema, exigiu a inserção de alguns cartões especiais, que rejeitassem algumas delas. A solução de outros problemas poderá exigir a modificação desses cartões.

././.

7.3 - Conclusões

O volume de conhecimentos necessários aos trabalhos em reprocessamento, como se viu nos primeiros capítulos, é imenso. A visão dessa quantidade de tecnologia a ser desenvolvida pode ainda ser melhorada lembrando-se que ainda há uma gama interminável de problemas associados ao manuseio de altas atividades, à criticalidade, ao tratamento e à disposição de rejeitos e vários outros, alguns nem ao menos mencionados neste trabalho.

O cálculo de uma coluna para extração com FTB, pequena parcela na massa enorme de estudos, que precisam ser feitos, mostrou-se nesta investigação preliminar um problema de dificuldades talvez insuperáveis. O modelo no qual se operou tem bons fundamentos teóricos e pode funcionar bem com soluções diluídas. Para soluções concentradas não se deve esperar dele mais do que uma informação preliminar.

A solução completa do problema (sistema não linear de cerca de uma centena de equações) não foi obtida, e talvez nunca tenha

interesse. Conseguiu-se, entretanto, isolar uma solução particular e iniciar seu estudo. Da mesma maneira que uma solução foi isolada outras poderão também ser, e talvez alguma delas tenha maior valor tecnológico.

Os resultados obtidos são mostrados no ítem 6.2.3., através das tabelas 6.2 e 6.3. A tabela 6.4 mostra a variação do número de estágios devida à variação de concentrações de U e P.F. na alimentação, e do ácido nítrico na solução de lavagem. Sem dúvida, resultados como estes só terão sentido na solução que tiver significado tecnológico.

O programa de computação COLUNA baseado nesse modelo, ao lado de algumas características encontradas na bibliografia, apresenta outras que lhe são inteiramente peculiares como:

- tratamento de elementos traços;
- admissão de solução com fatores de descontaminação e recuperação melhores do que os estabelecidos;
- passagem por máximos de concentrações (que pode ser tornada optativa);
- componente "chave" variável;
- critério de fim de seção;
- correções para iteração;
- dados de entrada sem estimativas de concentrações do refinado e do extrato;
- estabelecimento de limites de concentração compatíveis com os dados de entrada para facilitar a convergência.

Embora de interesse indiscutível, não se incluiu neste trabalho qualquer estudo sobre a estabilidade da solução encontrada. A natureza preliminar da pesquisa, e a complexidade do problema considerado o desaconselharam totalmente.

APÊNDICE I

- Correção das concentrações no fluxo aquoso na seção de lavagem -

O coeficiente de distribuição, como visto anteriormente (fórmula 6.3) é dado por :

$$D(i, j, k) = K_j \cdot Y_T^{b_j} \cdot X_N^{a_j} \quad (I.1)$$

e a concentração total de nitrato

$$X_{NS} = N_S + \sum_{j=1}^{LN} a_j \cdot x(i, j, k) \quad (I.2)$$

onde $x(i, j, k)$ é uma estimativa inicial da concentração do componente j no fluxo aquoso. Derivando-se (I.1) e (I.2) em relação a $x(i, j, k)$ fica:

$$\frac{\partial X_{NS}}{\partial x(i, j, k)} = a_j$$

$$\frac{\partial D(i, j, k)}{\partial x(i, j, k)} = K_j \cdot Y_T^{b_j} \cdot \frac{X_N^{a_j}}{X_N} \cdot a_j$$

ou

$$\frac{\partial D(i,j,k)}{\partial x(i,j,k)} = \frac{D(i,j,k)}{x_N} \cdot a_j^2$$

O novo valor para $x(i, j, k)$ na seção de lavagem é :

$$x_N(i,j,k) = \frac{y(i,j,k)}{D(i,j,k)} \quad (I.3)$$

A relação dos erros em $x_N(i,j,k)$ e $x(i,j,k)$, obtida derivando-se (I.3) em relação a $x(i,j,k)$, é :

$$\frac{\partial x_N(i,j,k)}{\partial x(i,j,k)} = \frac{-y(i,j,k) \cdot a_j^2}{D(i,j,k) \cdot x_N}$$

ou então

$$\Delta x_N(i,j,k) \approx \frac{-y(i,j,k) \cdot a_j^2}{D(i,j,k) \cdot x_N} \Delta x(i,j,k) \quad (I.4)$$

Como

$$x_N(i,j,k) = x_N(i,j,k) - x_c(i,j,k)$$

onde

$\Delta x_c(i,j,k)$ é o valor correto procurado, e

$$\Delta x(i,j,k) = x(i,j,k) - x_c(i,j,k),$$

a expressão (I.4) fica:

$$x_c(i,j,k) \left[1 + \frac{y(i,j,k)}{D(i,j,k)} \cdot \frac{a_j^2}{X_N} \right] = X_N(i,j,k) + X(i,j,k) \cdot \frac{y(i,j,k) \cdot a_j^2}{D(i,j,k) \cdot X_N}$$

donde

$$x_c(i,j,k) = x_N(i,j,k) \frac{X_N + x(i,j,k) \cdot a_j^2}{X_N + \frac{y(i,j,k)}{D(i,j,k)} \cdot a_j^2}$$

ou levando em conta a fórmula I.3 :

$$x_c(i,j,k) = y(i,j,k) \frac{X_N + x(i,j,k) \cdot a_j^2}{X_N \cdot D(i,j,k) + y(i,j,k) \cdot a_j^2}$$

././.

APÉNDICE II

Programa COLUNA

LISTAGEM DO PROGRAMA

TRAN IV 36 N=PD=479 B=6

COLUNA

DATE 12/12/78

TIME

```
C      PROGRAMA PRINCIPAL
C      CALCULO DE COLUNA DE EXTRAÇÃO
C      DIMENSÃO X(1,M,2),Y(1,20,2),XF(2),KA(2),KB(2),CK(2),FD
1      (F),IT(2),XLIM1(2),YLIM2(2),YF(2),YS(2),XMAIS(2),YMAIS(2),
2      MAIS(2),XM(2),NEG(2,2),LEIM(2),YLIM(2),XLIM(2)
C      COMMON X,Y
C      DOUBLES PRECISION X,Y,XF,CK,XLIM1,YLIM2,YF,XS,XMAIS,YMAIS,XM,
3      F,C,CNS,CNF,FPS,A,CNF,XF,YF,YLIM,XLIM
C      EQUIVALENCE(YN(1),YMAIS(1))
C
C      LEITURA DOS DADOS
C
C      READ(1,1)LE, LN, PC, F, C, CNS, CNF, FPS, FE, FS
11     FORMAT(2I7,8F7.2)
C      READ(1,2)(KA(J),KB(J),CK(J),XF(J),FPS(J),IT(J),J=1,10)
22     FORMAT(2I5,2F1.4,C1.2,1B)
C      READ(1,3)(YF(J),XS(J),J=1,LN)
33     FORMAT(2F1.5)
C
C      CALCULO DAS RELACOES MINIMAS
C      CALL MIREF(LE, LN, KA, KB, CK, F, FD, FPS, IT, C, CNS, CNF, FPS, XF, FE, FS,
1      IT, EAST)
C
C      INICIALIZACAO
C
C      LFF=2
C      M=99
C      N=99
C      L=2
C      NTENT=LN**2*4
C      NTENT=14
C      NTN=1
C      HME=J.
C      HNE=J.
C      E=FE*SAST#F/(F+SAST#FE#FS#SAST)
C      S=E#FS#SAST/EAST
C      DO 29 J=1, LN
C      XLIM(J)=(F#XF(J)+S#XS(J)+E#YE(J))/(F+S)
C      YLIM(J)=(F#XF(J)+S#XS(J)+E#YE(J))/E
29     CONTINUE
C      DO 1 J=1, LN
C      DO 1 K=1, 2
1      NEG(J,K)=
C      CNE=(S#CNS+F#CNF)/(F+S)
C      XNOSP=CNS
C      DO 7 J=1, LE
C      Y(1, J, 2)=R#F#XF(J)/E#FPS(J)
C      YLIM2(J)=Y(1, J, 2)
C      X(1, J, 1)=(F#XF(J)-F#Y(1, J, 2))/(F+S)
C      XLIM1(J)=X(1, J, 1)
C      XMAIS(J)=XF(J)
C      XM(J)=XF(J)#C
C      YMAIS(J)=Y(1, J, 2)+S*(XM(J)-XS(J))/F
7     CONTINUE
C      IF(LE.FC.LI)GO TO 16
C      JL=LE+1
C      DO 8 J=JL, LN
```

RTDAN IV 360N=FD-470 3-6

COLUNA

DATE 12/12/73

TIME

```

YMAIS(J)=0
Y(1,J,2)=0
XMAIS(J)=XF(J)
XM(J)=0
X(1,J,1)=XF(J)
8 CONTINUE
X(1,2,1)=0
16 DO 75 J=1,LN
O=XF(J)/I
DO 75 I=1,1
75 X(1,J,2)=XS(J)+O*I

C
C EXTRACAO
C
LFIM(1)=1
LFIM(2)=1
78 KK=1
A=E/(S+F)
DO 9 J=1,LN
XP=(F*XF(J)+S*XY(J))/(F+S)
IF((ABS(XP-XMAIS(J))/XP-FPS).GT.0.01)GOTO 94
XMAIS(J)=XP
94 CONTINUE
IF(NTN.GT.16)WRITE(3,12)
12 FORMAT(//,1 X,'INICIO DA SECAO DE EXTRACAO',/)
IF(NTN.GT.16)WRITE(3,95)(Y(1,J,1),XMAIS(J),J=1,LN)
89 FORMAT(1X,E12.5,1 X,E12.5)
NTN=NTN+1
IF(NTN.GT.NTENT.AND.NTN.GT.12)GOTO 22
CALL NMEST(X,Y,1,1,CK,YS,C,K,KR,LA,CAS,HNE,ITP,LE,L,XMAIS,YN,FOC,
1, XLIM1,NEG,LFIM,LEF,NTN,YLIM,XLIM)
N=FNE
IF(L.FO.1)WRITE(3,44)HNE
44 FORMAT(//,5X,'TERMINADA A SECAO DE EXTRACAO',5X,'HNE=',F5.2,/)

C
C LAVAGEM
C
IF(NTN.GT.16)WRITE(3,13)
13 FORMAT(//,1 X,'INICIO DA SECAO DE LAVAGEM',/)
A=S/E
IF(NTN.GT.16)WRITE(3,96)(Y(1,J,2),YMAIS(J),J=1,LN)
CALL NMEST(Y,X,A,2,CK,XS,C,K,KR,LA,CAS,HNE,ITP,LE,L,YMAIS,XY,FOC,
1, YLIM2,NEG,LFIM,LEF,NTN,YLIM,XLIM)
M=FME
IF(L.FO.2)GOTO 22
XNSSP=CNS
DO 2 J=1,LN
2 XNSSP=XNSSP+K(K(J)-XY(J)
IF(ABS(XNSSP-XNSS)/XNSS-FPS)21,21,23
21 IF(NTN.GT.16)WRITE(3,55)
IF(NTN.GT.16)WRITE(3,56)HME
LEF=1
IF(LFIM(1).FO.2.AND.LEFIM(2).FO.2)LFIM(2)=1
IF(LFIM(1).FO.2.AND.LEFIM(3).FO.2)GOTO 75
WRITE(3,17)
17 FORMAT(1 X,'CONCENTRACOES NA SECAO DE EXTRACAO',///)
WRITE(3,15)
18 FORMAT(1X,'FASE AQUOSA',//)

```

PTPAN IV 56-N-FQ-479 3-6

CELUNA

DATE 12/12/73

TIME

```
DO 25 I=1,M
WRITE(3,19)(X(I,J,1),J=1,LN)
19 FORMAT(1X,4(5(F12.5,2X)),/)
25 CONTINUE
WRITE(3,19)(XMAIS(J),J=1,LN)
WRITE(3,21)
21 FORMAT(//,1X,'FASE ORGANICA',//)
DO 26 I=1,M
WRITE(3,19)(Y(I,J,1),J=1,LN)
26 CONTINUE
WRITE(3,19)(YN(J),J=1,LN)
WRITE(3,66) HME
WRITE(3,24)
24 FORMAT(///,1 X,'CONCENTRACAO NA SECAC DE LAVAGEM',//)
WRITE(3,19)
DO 27 I=1,M
WRITE(3,19)(X(I,J,2),J=1,LN)
27 CONTINUE
WRITE(3,19)(XN(J),J=1,LN)
WRITE(3,21)
DO 28 I=1,M
WRITE(3,19)(Y(I,J,2),J=1,LN)
28 CONTINUE
WRITE(3,66) HMS
CALL EXIT
C
C VOLTA AO INICIO DA EXTRACAO ,SE FOR O CASO
23 L=1
XNSS=XNSSP
GO TO 78
C
C C
C FINAL
55 FORMAT(//,5X,'TERMINADA A SECAC DE LAVAGEM',/)
66 FORMAT(//,5X,'NUMERO DE ESTAGIOS IGUAL A',5X,F5.2,/)
22 WRITE(3,23)
23 FORMAT(///,1X,'CONVERGENCIA DIFICIL')
CALL EXIT
END
```

```

SUBROUTINE XIRFF(LF, LN, KA, KB, CK, F, RD, FDES, ITR, C, CNS, CNF, PRS, XF, F,
1 F5, SAST, EAST)
C
C   CALCULO DAS RELACOES MINIMAS DE FLUXO
DIMENSION X(1, 2, 2), Y(1, 2, 2), S(2), D(2), XF(2), KA(2), KC(
1), FDES(2), CK(2), ITR(2)
COMMON X, Y
DOUBLE PRECISION X, Y, XF, F, CK, C, F, C, CNS, CNF, FDES, Y, XNS
M=99
N=99
C
C   ESTIMATIVAS INICIAIS E PREPARO DE DADOS PARA O CALCULO
C
SAST=F/10.
EAST=F
XNF=CNF
DO 2 J=1, LN
X(M, J, 2)=XF(J)
IF (ITR(J).EQ.1) GO TO 2
XNF=XNF+KA(J)*XF(J)
2 CONTINUE
3 LL=1
SLL=3.33*2.
SL=1.
DO 19 J1=1, LN
LZ=3
4 I=1
IF (ITR(J1).EQ.1) GO TO 6
XNS=CNS
DO 5 J=1, LN
IF (ITR(J).EQ.1) GO TO 5
XNS=XNS+KA(J)*X(M, J, 2)
5 CONTINUE
CALL VALYT(CK, KA, KB, C, LN, XNS, X, M, ITR, 2, Y)
IF (J1.EQ.1) GO TO 11
6 IF (J1.EQ.LE) GO TO 12
C
C   CALCULO DOS D(J) E S(J) PARA OS COMPONENTES ESPECIFICADOS
C
D(J1)=((CK(1)/CK(J1))*(XNS**KA(1))/XNS**K/(J1))**((Y**KB(1)/Y**K(B
11)))**1
PARC1=XF(1)/X(M, J1, 2)
PARC2=((D(J1)+1)/FDES(J1))*XF(J1)/X(M, J1, 2)
S(J1)=(RC*F/D(J1))**((PARC1**PARC2)
IF (S(J1)-SL)2, 8, 7
7 SLP=SL
SL=S(J1)
LI=J1
8 IF (S(J1)-SLL)9, 1, 1
9 LTI=J1
SLLP=SLL
SLL=S(J1)
10 SLL=F+RD*XF(1)+SLL*X(M, 1, 2)
SL=F+RD*XF(1)+SL*X(M, 1, 2)
SAS =F+SLL/((F+SL)*AL-SLL*SLL)
C
C   CALCULO DE S*
C
SAST=SAS+SLL

```

RTRAN IV 360N-FC-479 3-6

MODEL

DATE 12/12/73

TIME

```
GO TO 12
11 SLLP=1.2*2.1
    SLP=1.0
12 P=XNS*(F+SAST)/(SAST*XNS+F*YMF)
    XP=F*XF(J1)/((F+SAST)*P**KA(J1)-SAST)
    IF(XP)13,14,14
13 SAST=F*P**KA(J1)/(1-P**KA(J1))
    LL=2
    GO TO 17
14 WRITE(3, 41)XP
    IF((DABS(XP-X(M,J1,2))/XF)-EPS)16,16,15
15 LL=2
    L=2
16 X(Y,J1,2)=(XP+X(M,J1,2))/2.0
    IF(J1.EQ.1)Y(O,1,1)=(K(1)*YT**KB(1)*XNS**KA(1)*X(M,1,2)
    GO TO(19,17),L
17 SLL=SLLP
    SL=SLP
    LZ=LZ+1
    IF(LZ-2)4,10,18
18 WRITE(3, 42)LZ
    CALL EXIT
19 CONTINUE
    GO TO(20,3),LL
C
C VOLTA AO INICIO SE NECESSARIO
C
C CALCULO DE E*
20 EAST=SAST*BL/(SLL*Y(N,1,1))
    WRITE(3,43)SAST,EAST
41 FORMAT(/,1X,E12.5,'=XP',/)
42 FORMAT(/,1X,'LZ=',I2,/)
43 FORMAT(1H,'SAST=',E12.5,1X,'EAST=',E12.5)
    RETURN
    END
```

TRAN IV 36-N-FO-474 3-6

NPOST

DATE 12/12/72

TIME

SUBROUTINE NPOST (Z,T,CK,YS,C,KA,KB,LN,CN,HN,ITP,LE,L,XMAIS,
1,FEES,XLIM1,NEG,LFIM,LEF,ATN,YLIM,XLIM)

C CALCULO DO NUMERO DE ESTAGIOS

DIMENSION Z(1,2,2),T(1,2,2),CK(2),YE(2),KA(2),KB(2),XC(2),
1,ITR(2),XMAIS(1),YML(1),ZDEB(2),LFIM(1),FEES(1),FAT(2),XLIM(1,
12),MC(2,2),ZYZUM(2),IP(2),YLIM(2),XLIM(2),JH(2),ZERR(2),
1(2))

(COUPLE PRECISION Z,T,CK,YE,XS,XMAIS,YA, FEES,FAT,XLIM2,D,A,S,
1CN,XN,YT,ZMZUM,YLIM,XLIM,TP

N=HN

LF=

IV=1

LI=1

ML=

IV=HN

IFAT=

LB=LN-1

IF(IV.LT.1)IV=1

XLI=XLIM(1)/1.

LL=LE+1

LFH=1

FPS= .01

C

JFS=

1 IF(LF.EQ.LB.AND.IFAT.LT.LB.OR.(ML.GT.LI .AND.IV.LE.I.AND.NL.GE.
IV))GO TO 50

IFIM=

70 LM=

HX=HN+1.

IF(IFS.EQ.6)IFS=

I=

C

3 I=I+1

IZF=

IF(1.EQ.100) GO TO 50

LF=

IFSP=

NESP=

ZF=100.

ZFESP=-100.

N=I

LYT=1

DO 2 J=1,LN

JF(J)=

IF(J.GT.1)GO TO 4

GO TO (19,2),K

C

C

EXTRACAC

19 XN=CN

DO 5 J1=1,LN

IF(ITR(J1).EQ.1)GO TO 5

XN=XN+KA(J1)-Z(1,J1,K)

5 CONTINUE

IF(ITR(J).EQ.1)GO TO 4

27 CALL VALYT(CK,KA,KB,C,LF,XN,Z,I,ITP,1,YT)

IF(NTN .GT.1)WRITE(3,99)YT,XN,ML,1

28 FORMAT(//,1X,F12.5,'=YT',1X,F12.5,'=XN',3X,'ML=',13,1X,'I=',13)
GO TO 4

STRAN IV, 260N-FC-479 3-6

NMF5T

DATE 12/12/73

TIME

C
C
C

LAVAGEM

```

20 YT=C
   LK=LL
   DO 6 JJ=1, LN
   IF (FPS(J)) .GT. 1.0 .AND. Z(1, JJ, 2) .GT. XLIM(JJ) Z(1, JJ, 2) = YLIM(JJ)
   IF (JJ .EQ. 1 .AND. Z(1, 1, 2) .LT. XLIM(1)) Z(1, 1, 2) = XLIM(1)
   IF (Z(1, JJ, 2) .GT. YLIM(JJ)) Z(1, JJ, 2) = YLIM(JJ)
   IF (ITR(JJ) .EQ. 1) GO TO 6
   YT = YT + KB(JJ) * Z(1, JJ, 2)
   IF (YT) 14, 6, 6
14 L=2
   IF (JJ .LT. LL) LK=1
   DO 29 JJ=LK, LN
   IF (ITR(JJ) .EQ. 1) GO TO 29
   Z(1, JJ, 2) = .99 * Z(1, JJ, 2)
   Z(1, JJ, 2) = .95 * Z(1, JJ, 2)
   LYT=2
29 CONTINUE
   GO TO 20
6 CONTINUE
   IF (INTN .GT. 1) 6) WRITE (3, 27) YT, AL, I
37 FORMAT (1X, 'YT=', E12.5, 1X, 'AL=', F5.1, 1X, 'I=', I5, /)
23 XN=CN
   DO 7 JJ=1, LN
   IF (ITR(JJ) .EQ. 1) GO TO 7
   XN = XN + KA(JJ) * T(1, JJ, 2)
7 CONTINUE

```

C
C
C

PARTE COMUM

```

4 C=CK(J)*XN+KA(J)*YT+KB(J)
   GO TO (8, 36), K

```

C
C
C

EXTRACAO

```

8 T(I, J, K) = C * Z(I, J, K)
   CSK = C / KB(J)
   IF (T(I, J, 1) .GT. CSK .AND. ITR(J) .EQ. 1) LYT=2
   GO TO 26

```

C
C
C

LAVAGEM

```

36 IF (ITR(J)-1) 22, 31, 22
31 T(1, J, 2) = Z(1, J, 2) / D
   GO TO 26
22 TP = Z(1, J, 2) / (C * XN + KA(J) * Z(1, J, 2) + (XN + KA(J)) * 2 * T(1, J, 1))
   IF (DABS((TP - T(1, J, K)) / TP) = FPS) 23, 23, 24
23 L2=1
   GO TO 25
24 L2=2
25 T(1, J, K) = TP
   GO TO (26, 21), L2

```

C
C
C

FINAL COMUM

```

26 Z(I+1, J, K) = Z(I, J, K) + A * (T(I, J, K) - YF(I))

```

```

YY=Z(I,J,K)
ZZ=Z(I+1,J,K)
CSK=C/KR(J)
IF(K.EQ.2.AND.ZZ.GT.CSK.AND.IIP(J).NE.1)LYT=2
IF(LFP.EQ.1)WRITE(3,5)Z(I+1,J,K),I(I,J,K),I,C,XX,Z(I,J,K)
55 FORMAT(2X,'Z(I+1,J,K)=' ,E12.5,4X,'I(I,J,K)=' ,E12.5,4X,'I=' ,I,3)
1F12.5,2X,F12.5,4X,'Z(I,J,K)=' ,E12.5)
XX1=ABS((YY-ZZ)/YY)
IF(EPS.GT.XX1)GO TO 59
6ZNUM=XV/IS(J)=77
XX1=CABS(ZNUM/XMATS(J))
IF(EPS.GT.XX1)ZNUM=0
ZDEN(J)=Z7-YY
IF(ZDEN(J))56,53,57
56 IF(LYT.EQ.1)NEG(J,K)=NEG(J,K)+1
57 ZFP(J)=ZUM/ZDEN(J)
IF(ZFP(J).LE.0)IIP(J)=1
IF(ZFP(J).GT.0)IIP(J)=2
IF(J.EP.LL.AND.ABS(ZFP(J)).GT.2)ZFP(J)=0
IF(ZFP(J).GT.ZFESP.AND.J.LT.LL)GO TO 1
IF(NEG(J,K).GT.1.AND.ZDEN(J).GT.0)GO TO 53
58 IF(ZF-ZFP(J))53,53,15
10 IF(J.GT.1.AND.Z(1,1,1).EQ.XL1.AND.K.EQ.1)GO TO 11
ZFESP=ZFP(J)
IF(ABS(ZFESP).GT.2)IZF=1ZF+1
IF(NTN .GT.16)WRITE(3,48)ZFESP
48 FORMAT(7,1 X,'ZFESP=' ,5X,E12.5)
IESP=J
101 IF(NEG(J,K).GT.1.AND.ZDEN(J).GT.0)GO TO 53
GO TO 58
15 IF(ZFP(J).GT.-1)ZF=ZFP(J)
NESP=J
53 IF(NTN .GT.16)WRITE(3,49)ZFP(J)
49 FORMAT(5X,'ZFP=' ,E12.5)
2 CONTINUE
C
IF(NTN .GT.16)WRITE(3,6)ZF
106 FORMAT(5 X,'ZF=' ,E12.5)
IF(NTN.GT.19.AND.I.LT.7.AND.ZFP(3).LT.0.AND.K.EQ.2)GO TO 2
IF(NTN.GT.19.AND.I.LT.7.AND.ZFP(5).LT.0.AND.K.EQ.2)GO TO 3
IF(ZF.LT.0.AND.ZFESP.NE.-1)OR(LH.EQ.L3.AND.(IFAT.NE.L3.CP.I.EP
1.99.OR.LYT.EQ.2)GO TO 12
IF(ZF.LT.0.AND.ZFESP.EQ.-1)OR(I.DE.IV)GO TO 12
IF(ZFESP.LT.0.AND.ZF.EQ.1)GO TO 12
CC TO 3
C
C
12 IF(ZF.LT.-1)ZF=-1
IF(ZFESP.EQ.-1)IFS=IFS+1
IF(ZFESP.LT.-1)ZFESP=-1
IF(ZFESP=1)17,17,15
17 ZF=ZFESP
GO TO 34
18 IF(ZFESP=2)23,22,22
32 ZF=2
IF(IV.LT.I)IV=I
GO TO 34
23 ZF=(ZF+ZFESP)/2.

```

```

24 H=N+ZF
IF(HA.GT.0)XIGD TO 1 2
1 4 IF(N.EQ.1.AND.ZF.LT.0)ZF=0.+7F
FF=1
FF=FF/IV
IF(FF.GT.1)FF=1.
IFAT=1
DO 13 J=1,LN
ZMZUM(J)=Z(N+1,J,K)+(Z(N+1,J,K)-Z(K,J,K))/ZF
IF(ZMZUM(J).LT.0) GO TO 41
IF(NEG(J,K).GT.1.AND.ZDEN(J).GT.0.AND.J.NE.JH(J).AND.1ZF.LT.1E-
10)IFS.LT.5)GO TO 13
FAT(J)=1+(XMAIS(J)-ZMZUM(J))/ZMZUM(J)*FF
LF(J)=2
IF(FAT(J).LT.5)FAT(J)=5
IF(FAT(J).GT.2)FAT(J)=2.
CR=DABS(1.-FAT(J))
IF(DB.LT.EPS.AND.7FP(J).EQ.0)7FP(J)=ZFESP
IF(DB.LT.EPS)IFAT=IFAT+1
IF(DABS(1.-FAT(J)).LT.EPS.AND.ABS(7FP(J)-7FESP).LT.0.1)AND.1ZF.LT.
1E-10)LF=J.NE.1ESP)LF(J)=1
LFJ=LF(J)
GO TO (13,28),LFJ
28 IF(J.EQ.1)ESP=1
IF(J.EQ.1)ESP=0.1ESP.EQ.1ESP.AND.7FESP.GT.1)AND.1P(J).EQ.0)GO TO 19
IF(ZFESP.GT.-1)AND.ZFESP.LT.1)GO TO 29
IF((1P(J).EQ.2)AND.1FIM.EQ.0)OR.1P(J).EQ.1)AND.1FIM.EQ.1)AND.1ZF.LT.
1E-10)GO TO 13
IF((ZFESP.GT.1)AND.1P(J).EQ.2)OR.ZFESP.LT.-1)AND.1P(J).EQ.1)AND.
1)ZF.LT.1E-10)GO TO 13
29 LM=LM+1
Z(1,J,K)=(Z(1,J,K)*FAT(J)+Z(1,J,K))/2.
IF(K.EQ.1.AND.FDES(J).GT.1)AND.Z(1,J,1).LT.XLIM(J))Z(1,J,1)=XL
1(J)
IF(K.EQ.1.AND.J.EQ.1.AND.Z(1,1,1).GT.XLIM(1))Z(1,1,1)=XLIM(1)
IF(Z(1,J,1).GT.XLIM(J))Z(1,J,1)=XLIM(J)
IF(K.EQ.1.AND.J.EQ.1.AND.Z(1,1,1).LT.XL1)Z(1,1,1)=XL1
13 CONTINUE
IF(NTN.GT.1)WRITE(3,66)L,LFIM(K)
66 FORMAT(1X,'L=',I3,1X,'LFIM=',I3)
IF(L.EQ.1.AND.LFIM(K).EQ.2)AND.LFF.EQ.1)GO TO 62
IF(L.EQ.1)WRITE(3,67)
67 FORMAT(1X,'NAD 62')
64 IFF=1
DO 46 J=1,LN
IF(LF(J).EQ.1)IFF=IFF+1
YN(J)=((ZMZUM(J)+XMAIS(J))/2.-Z(1,J,K))/Z+YF(J)
IF(YN(J))47,46,46
47 YN(J)=-YN(J)/2.
L=2
46 CONTINUE
IF(1.GE.IV.AND.1NTN.GT.1)WRITE(3,52)(ZMZUM(J),YN(J),J=1,LN)
52 FORMAT(2(2X,E12.5))
IF(1FF.EQ.1)GO TO 45
15 NL=NL+1
IF(NL.GT.1) GO TO 53
L1=1

```

STRAN IV 360M-FC-47C F-6

NMES1

DATE 12/13/77

TIME

```
IF(L.EQ.1)I=LM
IF (NL.GT.L1.AND.IV.GE.(I-1))GO TO 5
IF (IV.LT.I)IV=I
IF(LV)4,4,1
```

C
C

```
40 IF(IFIM.EQ.1)GO TO 45
IF (NL.GT. L1 .AND.IV.GE.(I-1).AND.IFIM.EQ.1)GO TO 45
IFIM=I
GO TO 7
45 WRITE(3,44)N,7F,HN
44 FORMAT(1H , 'N=',15,5X,'ZF=',F1.4,10X,'HA=',F1.4,///)
LFIM(K)=LFH
RETURN
```

C
C
C

```
50 IF(NTK .GT.1)WRITE(7,51)I,N,LFH,L
51 FORMAT(1X,'CONVERGENCIA LIGICAL CENTRO DE MEST-NUMERO DE ESTACION
1=',4I3,///)
LFH=2
IF(K.EQ.2.AND.L.EQ.1.AND.IV.EQ.1)GO TO 145
GO TO 4
```

C

```
59 JH(J)=J
IF(ITR(J).EQ.1)GO TO 60
LH=LH+1
GO TO 60
```

C

```
61 LM=LM+1
IF(J.GT.LE)Z(1,J,K)=Z(1,J,K)-ZMZL(J)
L=2
GO TO 13
```

C

```
62 IF(K.EQ.2.AND.LFIM(1).EQ.2)GO TO 64
GO 63 J=1,LM
IF(NEG(J,K).EQ.0.OR.NEG(J,K).EQ.1)GO TO 63
IF(ABS(ZFN(J)-ZFESP).LE.FPS)GO TO 63
WRITE(3,74)
```

```
74 FORMAT(7X,'*****')
```

```
IF(FDES(J).GT.1.AND.Z(1,J,K).EQ.XLIM(J).FP.J.EQ.1.AND.Z(1,1,K).
10.XLIM(1))GO TO 63
WRITE(3,72)
```

```
72 FORMAT(6X,'*****')
IF(K.EQ.1.AND.Z(1,J,1).EQ.XLIM(J))GO TO 63
WRITE(3,71)
```

```
71 FORMAT(5X,'*****')
IF(K.EQ.2.AND.Z(1,J,2).EQ.YLIM(J))GO TO 63
WRITE(3,69)
```

```
69 FORMAT(4X,'****')
IF(J.EQ.IFSP)GO TO 63
WRITE(3,68)
```

```
68 FORMAT(2X,'**')
IF(J.EQ.NESP.OR.NESP.EQ.1)SP.AND.ZFESP.GT.1.AND.IP(J).EQ.7)GO TO
163
IF(NEG(J,K).GT.1.AND.ZFN(J).LE.0)GO TO 63
IF(NEG(J,K).GT.1.AND.ZFN(J).GT.0)NEG(J,K)=
X=2
```

DETRAN IV 267N-FC-479 3-6

MPST

DATE 12/12/73

TIME

```
WRITE(3,45)J
65 FORMAT(1 X,'J=',J3)
62 CONTINUE
IF(L.EQ.1)GO TO 45
GO TO 64
```

C
C

```
103 MN=FX
N=FX
ZF=FX-N
IF(N.GT.1)ZF=ZF-(1-N)
IF(ZF.GT.3)ZF=2
IF(N.GT.1)N=1
MN=N+ZF
GO TO 1 4
105 JW=2
NL=
GO TO 1
ENC
```

```

SUBROUTINE VALYT(CK,K,KR,C,LN,XNS,X,M,ITE,K,YT)
DIMENSION XCOF(5),COF(7),KR(1),CK(1),X(1),Z(1,2),KA(1),ITA(2)
EQUIVALENT PRECISION XCOF,C,XNS,X,YT,CK
XCOF(1)=-C
XCOF(2)=1.
XCOF(3)=1.
XCOF(4)=-1.
DO 2 L=1,3
DO 2 J=1,LN
IF (ITER(J).EQ.1) GO TO 2
IF (KR(J)-L)2,1,2
1 XCOF(L+1)=XCOF(L+1)+L*CK(J)*X(M,J,K)*XNS**KR(J)
2 CONTINUE
DO 2 I=1,2
IF (XCOF(5-I))21,2,21
20 CONTINUE
21 MX=4-I
CALL GRAUB(XCOF,MX,YT)
IF (YTE)4,4,6
4 WRITE(3,5)
5 FORMAT(1H1,'VALOR DE YT MENOR DE QUE ZERO')
CALL EXIT
6 RETURN
END
    
```

```
SUBROUTINE GRAU2(XCCF, Y, RAIZ)
DIMENSION XCCF(4)
DOUBLE PRECISION RAIZ, XCCF, DELTA, BP, CP, DP, CG, DG, U3, V3, U, V, RP, U
IF (Y.GT.3) WRITE(2,5)
5 FORMAT(1X, 'GRAU MAIOR QUE TRES')
GO TO (1,2,3), Y
1 RAIZ=-XCCF(1)/XCCF(2)
RETURN
2 DELTA=DSORT(XCCF(2)**2-4.*XCCF(3)*XCCF(1))
RAIZ=(DELTA-XCCF(2))/(2.*XCCF(3))
RETURN
3 RP=XCCF(3)/XCCF(4)
CP=XCCF(2)/XCCF(4)
DP=XCCF(1)/XCCF(4)
CG=CP-CP**2/3.
DG=DP-BP*CP/3.+2*RP**2/27.
DELTA=DSORT(DG**2+4*CG*CG/27.)
U3=(-DG+DELTA)/2.
V3=(-DG-DELTA)/2.
IF(U3.LT.0.)U=(-U3)**(1./3.)
U=U3**(1./3.)
IF(V3.LT.0.)V=(-V3)**(1./3.)
V=V3**(1./3.)
RAIZ=U+V-BP/3.
IF(U.EQ.V)GO TO 4
RETURN
4 RP=-U-BP/3.
IF(RAIZ.LT.RP)RAIZ=RP
RETURN
END
```

TABELA II.1

Dados de entrada no Programa Principal

Cartão	Dado	Símbolo correspondente na descrição do cálculo
1	LE	LE
	LN	LN
	RO	ρ
	F	F
	C	C
	CNS	N_S
	CNF	N_F
	EPS	(precisão nos cálculos = 1/1000)
	FE	F_E
	FS	F_S
2-6	KA(J)	a_j
	KB(J)	b_j
	CK(J)	k_j
	XF(J)	$x_F(j)$
	FDES(J)	f
	ITR(J)	(1 para componente traço e zero para os outros)
7-11	YE(J)	$y_E(j)$
	XS(J)	$x_S(j)$

RESULTADOS DETALHADOS (DE NMEST)

INICIO DA SECÃO DE EXTRAÇÃO

0.318510-04 0.160850 07
 0.055540 03 0.105080 04
 0.126050-03 0.242160 00
 0.341670-01 0.186380 00
 0.136190 00 0.201890 00

0.136730 01=YT 0.207340 01=XN NL= 1 I= 1
 Z(I+1,J,K)= 0.186180-02 T(I,J,K)= 0.140800-02 I= 1 0.442060 02 0.207340 01
 ZFESP= 0.86900E 02
 ZFP= 0.86900E 02
 Z(I+1,J,K)= 0.109290 04 T(I,J,K)= 0.105660 03 I= 1 0.112570 01 0.207340 01
 ZFP=-0.30592E 00
 Z(I+1,J,K)= 0.354760-02 T(I,J,K)= 0.263190-02 I= 1 0.207320 02 0.207340 01
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.104750 00 T(I,J,K)= 0.543070-01 I= 1 0.158950 01 0.207340 01
 ZFP= 0.11566E 01
 Z(I+1,J,K)= 0.208960 00 T(I,J,K)= 0.559870-01 I= 1 0.411080 00 0.207340 01
 ZFP=-0.97199E-01

ZF= 0.0

0.932270 00=YT 0.244590 01=XN NL= 1 I= 2
 Z(I+1,J,K)= 0.692300-01 T(I,J,K)= 0.522420-01 I= 2 0.285960 02 0.244590 01
 ZFESP= 0.12605E 01
 ZFP= 0.12605E 01
 Z(I+1,J,K)= 0.109690 04 T(I,J,K)= 0.108770 03 I= 2 0.095930-01 0.244590 01
 ZFP=-0.11365E 02
 Z(I+1,J,K)= 0.861750-01 T(I,J,K)= 0.662070-01 I= 2 0.196020 02 0.244590 01
 ZFP= 0.18878E 01
 Z(I+1,J,K)= 0.228960 00 T(I,J,K)= 0.149870 00 I= 2 0.143090 01 0.244590 01
 ZFP=-0.34276E 00
 Z(I+1,J,K)= 0.225990 00 T(I,J,K)= 0.690860-01 I= 2 0.330630 00 0.244590 01
 ZFP=-0.14154E 01

ZF= 0.13605E 01

0.22268D 00=YT 0.34250D 01=XN NL= 1 I= 3
Z(I+1,J,K)= 0.28790D 00 T(I,J,K)= 0.22149D 00 I= 3 0.31993D 01 0.34250D 01
ZFESP= -0.58084E 00
ZFP=-0.58084E 00
Z(I+1,J,K)= 0.98666D 03 T(I,J,K)= 0.23951D 02 I= 3 0.21825D 01 0.34250D 01
ZFP=-0.58218E 00
Z(I+1,J,K)= 0.45867D 00 T(I,J,K)= 0.25281D 00 I= 3 0.40941D 01 0.34250D 01
ZFP=-0.58125E 00
Z(I+1,J,K)= 0.12757D 00 T(I,J,K)= 0.71065D 01 I= 3 0.31388D 00 0.34250D 01
ZFP=-0.58009E 00
Z(I+1,J,K)= 0.16868D 00 T(I,J,K)= 0.24992D 01 I= 3 0.11059D 00 0.34250D 01
ZFP=-0.57948E 00

I= 1
NAC 62

LFIM= 1.

ZF=-0.58218E 00

0.16089D 00 0.12376D 00
0.10507D 04 0.73277D 02
0.24221D 00 0.19626D 00
0.18646D 00 0.11715D 00
0.20197D 00 0.51575D 01
N= 3 ZF= -0.5808 HN= 2.4192

TERMINADA A SECAO DE EXTRACAO PNE= 2.42

INICIO DA SECAO DE LAVAGEM

0.12253D 00 0.12376D 00
 0.72674D-02 0.73277D 02
 0.18379D 00 0.18628D 00
 0.96312D-01 0.11715D 00
 0.49123D-01 0.50575D-01
 YT= 0.68562D 00 NL= 1- I= 1

Z(I+1,J,K)= 0.12374D 00 T(I,J,K)= 0.74708D-02 I= 1 0.16411D 02 0.25186D 01

ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0

Z(I+1,J,K)= 0.26080D-01 T(I,J,K)= 0.12006D 00 I= 1 0.61532D-01 0.25186D 01

ZFESP= 0.28924E 04
 ZFP= 0.38924E 04

Z(I+1,J,K)= 0.18633D 00 T(I,J,K)= 0.16192D-01 I= 1 0.11251D 02 0.25186D 01

ZFP= 0.0

Z(I+1,J,K)= 0.11366D 00 T(I,J,K)= 0.11069D 00 I= 1 0.87114D 01 0.25186D 01

ZFP= 0.20085E 00

Z(I+1,J,K)= 0.48525D-01 T(I,J,K)= 0.15618D 00 I= 1 0.25029D 00 0.25186D 01

ZFP= -0.34282E 01

ZF= -0.34282E 01

YT= 0.64410D 00 NL= 1 I= 2

Z(I+1,J,K)= 0.12378D 00 T(I,J,K)= 0.81169D-02 I= 2 0.15441D 02 0.26014D 01

ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0

Z(I+1,J,K)= 0.74525D-01 T(I,J,K)= 0.42989D 00 I= 2 0.60795D-01 0.26014D 01

ZFESP= 0.15112E 04
 ZFP= 0.15112E 04

Z(I+1,J,K)= 0.18635D 00 T(I,J,K)= 0.16346D-01 I= 2 0.11299D 02 0.26014D 01

ZFP= 0.0

Z(I+1,J,K)= 0.11670D 00 T(I,J,K)= 0.12006D 00 I= 2 0.87392D 01 0.26014D 01

ZFP= 0.14747E 00

Z(I+1,J,K)= 0.49080D-01 T(I,J,K)= 0.19973D 00 I= 2 0.24295D 00 0.26014D 01

ZFP= 0.26936E 01

ZF= 0.14747E 00

YT = 0.63726D 00 NL = 1 I = 3
 Z(I+1,J,K) = 0.12379D 00 T(I,J,K) = 0.80917D-02 I = 3 0.15297C 02 0.26171D 01
 ZFESP = 0.0
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.19890C 00 T(I,J,K) = 0.12226C 01 I = 3 0.60958D-01 0.26171D 01
 ZFESP = 0.58756E 03
 ZFP = 0.58756E 03
 Z(I+1,J,K) = 0.18635D 00 T(I,J,K) = 0.16204D-01 I = 3 0.11433C 02 0.26171D 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.11715D 00 T(I,J,K) = 0.12318C 00 I = 3 0.87628C 00 0.26171D 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.45587D-01 T(I,J,K) = 0.20256C 00 I = 3 0.24102C 00 0.26171D 01
 ZFP = 0.19499E 01
 YT = 0.63576D 00 NL = 1 I = 4 ZF = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.12380D 00 T(I,J,K) = 0.81069D-02 I = 4 0.19270D 02 0.26209D 01
 ZFESP = 0.0
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.51912C 00 T(I,J,K) = 0.22591D 01 I = 4 0.61029D-01 0.26209D 01
 ZFESP = 0.22752E 03
 ZFP = 0.22752E 03
 Z(I+1,J,K) = 0.18634D 00 T(I,J,K) = 0.16285D-01 I = 4 0.11443D-02 0.26209D 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.11725D 00 T(I,J,K) = 0.12258C 00 I = 4 0.87720C 00 0.26209D 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.45944E-01 T(I,J,K) = 0.20524C 00 I = 4 0.24161C 00 0.26209D 01
 ZFP = 0.17684E 01
 ZF = 0.0

YT= 0.635280 00 NL= 1 I= 5
 Z(I+1,J,K)= 0.123800 00 T(I,J,K)= 0.911050 02 J= 5 0.152640 02 0.262230 01
 ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.133710 01 T(I,J,K)= 0.948410 01 J= 5 0.610600 01 0.262230 01
 ZFESP= 0.87828E 02
 ZFP= 0.87828E 02
 Z(I+1,J,K)= 0.186340 00 T(I,J,K)= 0.162740 01 I= 5 0.114500 02 0.262230 01
 ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.117250 00 T(I,J,K)= 0.133560 00 I= 5 0.877870 00 0.262230 01
 ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.501820 01 T(I,J,K)= 0.206760 00 I= 5 0.241560 00 0.262230 01
 ZFESP= 0.16461E 01

YT= 0.635950 00 NL= 1 I= 6 ZF= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.123800 00 T(I,J,K)= 0.811180 02 I= 6 0.152610 02 0.262310 01
 ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.343790 01 T(I,J,K)= 0.218860 02 I= 6 0.610540 01 0.262310 01
 ZFESP= 0.32245E 02
 ZFP= 0.32245E 02
 Z(I+1,J,K)= 0.186340 00 T(I,J,K)= 0.162670 01 I= 6 0.114550 02 0.262310 01
 ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.117240 00 T(I,J,K)= 0.122500 00 I= 6 0.878230 00 0.262310 01
 ZFESP= 0.0
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.503400 01 T(I,J,K)= 0.207760 00 I= 6 0.241540 00 0.262310 01
 ZFESP= 0.14053E 01

YT = 0.634910 02 NL = 1 I = 7
 Z(I+1,J,K) = 0.12380 00 T(I,J,K) = 0.811250 02 I = 7 0.15260 02 0.262250 01
 ZFESP = 0.0
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.882530 01 T(I,J,K) = 0.562560 02 I = 7 0.611110 01 0.262250 01
 ZFESP = 0.11963E 02
 ZFP = 0.11963E 02
 Z(I+1,J,K) = 0.186340 00 T(I,J,K) = 0.162620 01 I = 7 0.114580 02 0.262250 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.117220 00 T(I,J,K) = 0.123460 00 I = 7 0.878470 00 0.262250 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.504420 01 T(I,J,K) = 0.208420 00 I = 7 0.241530 00 0.262250 01
 ZFP = 0.12741E 01
 YT = 0.634820 00 NL = 1 I = 8 ZF = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.12380 00 T(I,J,K) = 0.811250 02 I = 8 0.15250 02 0.262280 01
 ZFESP = 0.0
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.226400 02 T(I,J,K) = 0.144390 03 I = 9 0.611210 01 0.262280 01
 ZFESP = 0.26655E 01
 ZFP = 0.36655E 01
 Z(I+1,J,K) = 0.196240 00 T(I,J,K) = 0.162620 01 I = 8 0.11400 02 0.262280 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.117220 00 T(I,J,K) = 0.123420 00 I = 8 0.878620 00 0.262280 01
 ZFP = 0.0
 Z(I+1,J,K) = 0.505110 01 T(I,J,K) = 0.208960 00 I = 8 0.241620 00 0.262280 01
 ZFP = 0.23915E 00

ZF = 0.0

YT= 0.63476D 00 NL= 1 I= 9
 Z(I+1,J,K)= 0.12380D 00 T(I,J,K)= 0.81132D 02 I= 9 0.26240D 01
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.58660D 02 T(I,J,K)= 0.27360D 03 I= 9 0.61128D 01 0.26240D 01
 ZFFSP= 0.42555E 00
 ZFP= 0.42559E 00
 Z(I+1,J,K)= 0.18634D 00 T(I,J,K)= 0.16258D 01 I= 9 0.11462D 02 0.26240D 01
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.11722D 00 T(I,J,K)= 0.12340D 00 I= 9 0.07872D 01 0.26240D 01
 ZFP= 0.0
 Z(I+1,J,K)= 0.58556D 00 T(I,J,K)= 0.20914D 00 I= 9 0.24152D 01 0.26240D 01
 ZFP= 0.0

ZF= 0.0

L= 1 LFIM= 1
 NAC 62

A= 9 ZF= 0.4296 HN= 5.4296
 0.12380D 00
 0.73277D 02
 0.18634D 00
 0.11722D 00
 0.585575D 01
 0.4296
 0.80749D 02
 0.46744D 03
 0.16075D 01
 0.13316D 00
 0.23976D 00

TERMINADA A SECAC DE LAVAGEM

NUMERO DE ESTAGIOS IGUAL A 5.43

RESULTADOS FINAIS

CONCENTRACIONES NA SECAC DE EXTRACAC

FASE ACUOSA

0.31851D-04	0.95554D 03	0.34167D-01	0.32415D 04
0.18618D-02	0.10929D 04	0.11475D 02	0.27036D 04
0.16789D 03	0.10508D 04	0.18638F 02	0.27195D 04

FASE ORGANICA

0.14083D-02	0.10566D 03	0.54307D-01	0.55597D-01
0.53242D-01	0.10877D 02	0.14687D 02	0.69398F-01
0.12376D 03	0.73277D 02	0.11715D 02	0.52575D-01

NUMERO DE ESTAGIOS IGUAL A 3.42

COPIADO
SB SIN
Requisitante
02/12/74
Data

CONCENTRACIONES NA SECAD DE LAVAGEM

FASE AGUOSA

P. 74748D-02	P. 12086D 00	P. 16192D-01	P. 11760D 00	P. 19618D 00
P. 80109D-02	P. 42509D 00	P. 16346D-01	P. 13316D 00	P. 19972D 00
P. 80917D-02	P. 12226D 01	P. 16304D-01	P. 13318D 00	P. 21206D 00
P. 81068D-02	P. 32591D 01	P. 16285D-01	P. 13350D 00	P. 21524D 00
P. 81105D-02	P. 84841D 01	P. 16274D-01	P. 13350D 00	P. 21676D 00
P. 81118D-02	P. 21896D 02	P. 16267D-01	P. 13350D 00	P. 21776D 00
P. 81125D-02	P. 56256D 02	P. 16262D-01	P. 13346D 00	P. 21942D 00
P. 81129D-02	P. 14439D 03	P. 16260D-01	P. 13343D 00	P. 21986D 00
P. 81132D-02	P. 27036D 02	P. 16258D-01	P. 13341D 00	P. 22014D 00
P. 80049D-02	P. 46744D 02	P. 16075D-01	P. 13316D 00	P. 22026D 00

FASE ORGANICA

P. 12253D 00	P. 72674D-02	P. 18379D 00	P. 06312D-01	P. 49123D-01
P. 12370D 00	P. 26986D-01	P. 18632D 01	P. 11366D 00	P. 48525D-01
P. 12378D 00	P. 74525D-01	P. 18635D 00	P. 11670D 00	P. 49185D-01
P. 12379D 00	P. 10890D 00	P. 18635D 00	P. 11719D 00	P. 49587D-01
P. 12380C 00	P. 51812D 00	P. 18634D 00	P. 11725D 00	P. 49944D-01
P. 12380D 00	P. 12370D 01	P. 18634D 00	P. 11725D 00	P. 50182D-01
P. 12380D 00	P. 24379D 01	P. 18634D 00	P. 11724D 00	P. 51240D-01
P. 12380D 00	P. 88253D 01	P. 18634D 01	P. 11723D 00	P. 51443D-01
P. 12380C 00	P. 22648D 02	P. 18634D 00	P. 11723D 00	P. 51511D-01

NUMERO DE ESTAGIOS IGUAL A 5.43

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

1. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Relatório Anual 1971. Rio de Janeiro, CNEN.
2. GOMES, Harry et alii. Estudos de Reprocessamento de Combustíveis no IPR. Dez/1972 (Publicação interna).
3. CANADIAN PATENT
CANADÁ. No. 755,544. Irradiated Fuel Reprocessing. Reprocessamento de Combustível Irradiado. General Electric Company, New York. Cleve R. Anderson. Application No. 890, 702, Dec. 7, 1963. Issued Mar. 28, 1967.
4. PATENT SPECIFICATION
ESTADOS UNIDOS. 1,067. 435. Irradiated Fuel Reprocessing. Reprocessamento de combustível irradiado. General Electric Company, New York. No. 4668/63. Nov. 26, 1963. May. 3, 1967.

5. UNITED STATES PATENT OFFICE
ESTADOS UNIDOS. 3,359, 078. Irradiated Nuclear Fuel Recovery. Recuperação do combustível nuclear irradiado. General Electric Company, New York. Henry Ward Alter and Cleve R. Anderson
6. CULLER, F.L. Reprocessing of Reactor Fuel and Blanket Material by Solvent Extraction. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 1955. Proceedings... New York, United Nations, 1956. v. 9, p. 464 - 83.
7. SPENT fuel processing plant. In: Preliminary safety analysis report. West Valley, N.Y. Nuclear Fuel Services, 1962, v. 1 pt. B.
8. BENEDICT, Manson & PIGFORD, Thomas H. Nuclear Chemical Engineering. New York, Mc Graw-Hill, 1957.
9. FLAGG, John F. Chemical Processing of Reactor Fuels. New York, Academic Press, 1961.
10. ROHRMANN, C.A. Values in Spent Fuel from Power Reactors. Isotopes and Radiation Technology 6 (1) : 19-40, Fall 1968.
11. GAUDERNAC, B. Introductory lecture. In: REPROCESSING of Fuel from Present and Future Power Reactors. Kjeller, Institut for Atomenergi, 1967. (KR-126).
12. LEPECKI, Witold P.S. et alii. Previsão de um programa de centrais nucleares no Brasil. Rio de Janeiro, Assessoria de Planejamento e Desenvolvimento da Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1972 (CNEN/ASPED/25/1972).
13. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Programa de trabalho da Comissão Nacional de Energia Nuclear para 1972. Rio de Janeiro, CNEN
14. LONG, Justin T. Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1967.

15. THIRIET, Lucien & DELEDICQ, André. Tailles et localisations optimales des usines de retraitement des combustibles nucleaires. Saclay, Centre d'Etudes Nucléaires, 1967. (CEA-R-3364).
16. BARENDREGT, T.J. The cost of Reprocessing. In: REPROCESSING of fuel from present and future Powers Reactors. Kjeller, Institut for Atomenergi, 1 967, p. 9-20 (KR-126).
17. PASHLEY, J.H. & SCHAPPEL, R.B. ORGDP fuel reprocessing studies. Oak Ridge, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, 1968, (K-1769).
18. JONKE, A.A.; LEVENSON, M.; LEVITZ, N.M.; STEINDLER, M.J. VOGEL, R.C. Candidate for second generation fuel reprocessing plants. Nucleonics, 25 (5): 58-63, May 1 967.
19. SCHRAIDT, J.H. & LEVENSON, M. Developments in Pyrometallurgical Processing. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2. 1958, Proceedings... Geneva, United Nations, 1 958. v. 17, p. 361-67.
20. PATENT SPECIFICATION
LONDRES, 1,135, 838. Reprocessing of Spent Uranium Fuel. Reprocessamento de combustível irradiado de urânio. Japan Atomic Energy Research Institute, Tokyo. No. 11705/66, 17 Mar., 1966. Complete Specification Published: 4 Dec., 1968.
21. FAUGERAS, P. Le problème du traitement des combustibles irradiés en fonction de l'évolution des combustibles. Bull. Inform.Sci Tech., (127): 9-25, June 1968.
22. WELLS, I. & PEPPER, D. Other Wet separation methods. In: FLAGG, John F. Chemical Processing of Reactor Fuels. New York, Academic Press, 1961. Cap. 8, p. 305-47.
23. SAMUELSON, Olof. Ion Exchange separations in Analytical Chemistry. New York, J. Wiley & Sons, 1963.

24. KRAUS, K.A. & NELSON, F. Anion Exchange studies of the Fission Products. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 1955. Proceedings... New York, United Nations, 1956. v. 7, p. 113-25.
25. LONG, Justin T. Other Mass-Transfer Operations. In: — Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1967, cap. 9, p. 687.
26. LONG, Justin T. Separations Processes. In: — Engineering for nuclear fuel reprocessing. New York, Gordon and Breach, 1967, cap. 3.
27. STEUNENBERG, R.K. Pyrometallurgical processing of fast breeder fuel. In: REPROCESSING of fuel from Present and Future Powers Reactors. Kjeller, Institut for Atomenergi, 1967, p. 452-67 (KR-126).
28. SCHMETS, J.J. Review of halide volatility processes. In: REPROCESSING of Fuel from Present and Future Powers Reactores. Kjeller, Institut for Atomenergi, 1967. (KR-126).
29. BARGHUSEN, J.J. Research and Development on Nonaqueous Processing. Reactor Fuel Processing, 9. (4): 202-16, Fall 1966.
30. BURRIS, L. et alii. Developments in Melt Refining of Reactor Fuels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2. 1958. Proceedings ... Geneva, United Nations, 1958, v.17, p. 401-6.
31. FEDER, Harold M. & TEITEL, Robert J. Purification of Reactor Fuels and Blankets by Crystallization from Liquid Metal Solvents. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2. 1958. Proceedings... Geneva, United Nations, 1958. v. 17, p. 383-400.

32. ROBERTS, J.T. Technical and economic evaluation of aqueous and nonaqueous reprocessing. In: REPROCESSING of fuel from Present and Future Powers Reactors. Kjeller, Institut Atomenergi, 1967, p. 519-32 (KR-126).
33. TREYBAL, Robert E. Liquid Extraction. In: — Mass Transfer Operations. 2 ed. New York, McGraw-Hill, 1968. Cap. 10, p. 400-90.
34. GLUECKAUF, E. The Physical Chemistry of Solvent Extraction of Electrolytes. Industrie Chimique Belge. 23 (11): 1215-29, 1958.
35. TREYBAL, Robert E. Extraccion en fase liquida [Liquid Extraction] Trad. Maria Teresa Toral. México, Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1958.
36. PALATNIK, L.S. & LANDAU, A.I. Phase equilibria in multicomponent systems. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1964.
37. EMMERT, R.E. & PIGFORD, R.L. Gas absorption and solvent extraction. In: PERRY, John H. Chemical Engineer's Handbook. 4 ed. New York, McGraw-Hill, 1963. Section 14, p. 1-69.
38. TREYBAL, Robert E. Métodos de cálculo. Contacto por etapas em sistemas de multicomponentes. In: — Extraccion em fase líquida [Liquid Extraction] Trad. Maria Teresa Toral. México, Union Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1968. Cap. 7, 316-97.
39. HANSON, C. Selection of industrial solvent extraction equipment. Chemical Processing, London, 18 (6): 81-87, June 1972.
40. SHERWOOD, Thomas K. & PIGFORD, Robert L. Solvent Extraction. In: — Absorption and Extraction. 2 ed., New York, McGraw-Hill, 1952. Cap. 10, p. 391-449.
41. WEIDENBAUM, Sherman S. et alii. Gas-Gas, Liquid-Liquid, and Solid-Solid Systems. In: PERRY, John H. Chemical Engineer's Handbook. 4 ed. New York, McGraw-Hill, 1963. Section 21, p. 29-35.

42. GOLDSCHMIDT, B. et alii. Solvent Extraction of Plutonium from Uranium Irradiated in Atomic Piles. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 1955. Proceedings...(1955) New York, United Nations, 1956. v. 9, p. 492-97.
43. HEALY, T.V. et alii. Solvent Extraction in the atomic energy industry. In: Reports on the progress of applied Chemistry. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, 1968. 53, p. 681-96.
44. MICHEL, P. L'extraction par solvant dans le traitement chimique des combustibles nucléaires irradiés. Fontenay-aux-Roses, Centre d'Etudes Nucléaires, 1969. (CEA-CONF-1381).
45. HEALY, T.V. et alii, op. cit., p. 685
46. MCKAY, H.A.C. Tri-n-butyl Phosphate as an extracting agent for the nitrates of the actinides. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 1955. Proceedings... New York, United Nations, 1956. v. 7, p. 314-17.
47. NAYLOR, A. TBP extraction systems fission product chemistry in relation to TBP processes. In: REPROCESSING of Fuel from Present and Future Powers Reactors. Kjeller, Instituto for Atomenergi, 1967, p. 101-19. (KR-126).
48. NAYLOR, A. TBP extraction systems. TBP and diluent degradation. In: REPROCESSING of Fuel from Present and Future Powers Reactors. Kjeller, Institut for Atomenergi, 1967, p. 120-42. (KR-126).
49. UNITED STATES PATENT
ESTADOS UNIDOS. 3,285,943. Process for the removal of impurities from actinides. Processo para remover impurezas de actinídios. Institut for Atomenergi, Kjeller, Norway. LINDLAND, Kare P. Filed May 3, 1963, Ser. No. 277,703. Patented Nov. 15, 1966.
50. SIDDALL, T.H. Solvent extraction processes based on tri-n-butyl phosphate. In: FLAGG, John F. Chemical Processing of Reactor Fuels. New York, Academic Press, 1961. Cap. 5, p. 199-248.

51. TARNERO, Maurice. Études des facteurs physico chimiques intervenant dans l'extraction de l'uranium et du plutonium par le phosphate de tributyle en milieu nitrique. Saclay, Centre d'Etudes Nucléaires, 1967. (CEA-R 3 206).
52. DETILLEUX, E. & CENTENO, J. Applications de l'extraction liquide-liquide au traitement des combustibles irradiés. Industrie Chimique Belge, 32 (7): 775-90, 1967.
53. STEVENSON, C.E. & PAIGE, D.M. Research and Development on Aqueous Processing. Reactor and fuel-processing technology, 11(4): 201-8, Fall. 1968.
54. SMITH, P.E. et alii. Equipment Design-Process and mechanical considerations. In: STOLLER, M. & RICHARDS, R.B. Fuel Reprocessing, New York, Interscience Publishers, 1961. Cap. 17, p. 536-642. (Reactor Handbook, vol. 2).
55. OLANDER, Donald R. Tributyl Phosphate Solvent Extraction Column Design. Industrial and Engineering Chemistry, 53 (1):1, jan/1961.
56. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. Referências bibliográficas. Rio de Janeiro, 1970. (P-NB-66).

