

SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E MATÉRIA NA DESSUBLIMAÇÃO DO HEXAFLUORETO DE URÂNIO

Wagner dos Santos Oliveira¹, Roger Josef Zemp²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN /CNEN –SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
oliveira@ipen.br

Faculdade de Engenharia Química - FEQ
²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Rua Albert Einstein, s/n
Campinas, SP
zemp@desq.feq.unicamp.br

RESUMO

Com o desenvolvimento do Ciclo do Combustível Nuclear no IPEN, a etapa denominada Conversão tinha como principal objetivo a produção do hexafluoreto de urânio à escala semi-industrial, em contínuo, de tal modo a se adquirir os conhecimentos científico-técnicos que levassem ao projeto industrial com baixa margem de erro. Nesse contexto, tornou-se necessário o desenvolvimento de vários equipamentos especiais. Dentre as mais diversificadas atividades do denominado Projeto Conversão (PROCON) canalizaram-se nas atividades de P&D elaborando-se o projeto, construção, montagem e operação dos dessublimadores de UF₆, também denominados de cristalizadores, ou sublimadores. Estudou-se a simulação dos processos que envolviam transferências de energia e matéria, em simultâneo, para se obter o projeto mais adequado do dessublimador. Este trabalho apresenta as equações principais envolvidas nos fenômenos de transporte de energia e matéria e como resultado, os perfis de temperatura e concentração que levaram ao projeto mais adequado para a recolha em processo contínuo e descarga sob a forma líquida do hexafluoreto de urânio.

1. INTRODUÇÃO

O processo de produção do hexafluoreto de urânio é uma etapa importante no Ciclo do Combustível Nuclear, sendo dele parte integrante a dessublimação, com a qual se faz sua recolha em processo, estocagem e descarga, em trocadores de calor especiais. Nesses trocadores, também chamados de dessublimadores ou cristalizadores, o hexafluoreto de urânio passa do estado gasoso para o sólido diretamente, e é descarregado como líquido depois de retido no processo de produção. Este desenvolvimento tecnológico fez com que se estudasse o processo nas escalas de bancada, piloto e semi-industrial, adquirindo-se conhecimentos tecnológicos suficientes que levaram a capacitação tecnológica para definição do projeto industrial.

NOTAÇÃO

A	área de troca térmica (m^2)
a	fator de correção
b	espessura da camada de UF_6 sólido (m)
C_m	calor específico médio da mistura gasosa (kcal/kg $^{\circ}C$)
G	vazão mássica (kg/h. m^2)
h	coeficiente de transferência de calor (kcal/h m^2 $^{\circ}C$)
j_h	fator j para a transferência de calor
j_m	fator j para a transferência de massa
K	coeficiente de transferência de matéria (g.mole/ m^2 h atm)
M	peso molecular do composto sublimável (g.mole)
M_c	peso molecular do composto condensável (g.mole)
m_c	massa do composto sublimável por unidade de área (kg)
P	pressão (atm)
P_e	perímetro de abertura de fluxo (m)
Pr	Número de Prandtl
p_{cg}	pressão parcial do composto sublimável na mistura gasosa (atm)
p_{cw}	pressão parcial do composto sublimável na superfície do sólido (atm)
p_{lnig}	pressão parcial média logarítmica dos não sublimáveis na parede (atm)
Sc	Número de Schmidt
T_g	temperatura da mistura gasosa ($^{\circ}C$)
T_{ge}	temperatura da alimentação à entrada do equipamento ($^{\circ}C$)
T_r	temperatura do fluido de refrigeração ($^{\circ}C$)
T_{er}	temperatura do fluido de refrigeração à entrada do equipamento ($^{\circ}C$)
T_w	temperatura da superfície do sólido depositado ($^{\circ}C$)
V	vazão (g.mole/h)
Y	relação da fração molar de condensável pela fração de não condensável
Z	distância (m)

LETRAS GREGAS

∞	fração de névoa formada
β	relação das pressões parciais (p_{cw}/p_{cg})
∂	derivada
λ	calor latente de sublimação (kcal/g.mole)
ρ_s	densidade do sólido constituinte da camada depositada (kg/ m^3)
θ	tempo (h)

ÍNDICES

c	referente ao composto sublimável ou condensável
cg	referente ao sublimável na mistura gasosa
cw	referente ao composto sublimável junto à parede
g	referente a mistura gasosa
i	componente; interface gás/sólido
m	fase gasosa, mistura
s	sólido
T	global, total
x,y,z	distancia (posição no equipamento)
w	referente às condições na parede do sólido depositado.

2. DESSUBLIMAÇÃO DO HEXAFLUORETO DE URÂNIO

O hexafluoreto de urânio é produzido a partir da reação do tetrafluoreto de urânio, sólido de cor verde, com o flúor gasoso, num reator tubular, a temperatura por volta de 600 °C. Após sua geração, a corrente gasosa formada por UF₆, F₂ e N₂, contendo sólidos finos em suspensão, tetrafluoreto que não reagiu, passa pela etapa de filtração. A corrente gasosa é então alimentada em trocadores de calor que obedecem a projetos especiais, para recolha do UF₆ por dessublimação[1]. Os dessublimadores desenvolvidos assemelham-se a trocadores de calor de carcaça e tubos, com concepção especial do feixe tubular. Para a recolha contínua do UF₆ no processo, alimenta-se um fluido de refrigeração no interior dos tubos a temperaturas que podem atingir 30 °C negativos. Em contato com as paredes do feixe tubular o UF₆ se sublima (dessublima), sendo recolhido em bateladas, cuja quantidade depende da capacidade do trocador prevista em projeto[2].

2.1. Dessublimação do Hexafluoreto de Urânio

A recolha do UF₆ gasoso dá-se com sua solidificação sobre o feixe tubular do trocador. Assim, para uma área de troca térmica, capaz de armazenar várias centenas de quilos do UF₆ deve-se estudar ao detalhe os perfis de temperatura e de concentração, no sentido longitudinal do feixe tubular e como se dá pontualmente o crescimento da camada sólida. Não deve ocorrer no processo o entupimento “premature”, originado por armazenando indevido de pequena quantidade do UF₆, para curtos intervalos de tempo de operação. As transferências de energia e matéria devem ser tais que os perfis de temperatura, concentração e pressão, ao longo do trocador se desenvolvam de tal modo que se consiga encher com o produto todo espaço reservado para armazenagem, e não conduzam à bloqueios do fluxo gasoso. Os gases da alimentação encontram-se no estado superaquecido, com o UF₆ numa concentração abaixo da de saturação. A deposição sobre os tubos dá-se a custa do gradiente de concentração existente entre o fluxo global e a concentração junto às paredes frias do trocador. O UF₆ vai se acumulando sob a forma de sólido poroso, que apresenta características de isolante térmico, e deste modo o perfil de temperatura vai se alterando à medida que o processo de sublimação progride. Com o avanço do processo, o fluxo gasoso que percorre o dessublimador tem sua concentração diminuída em UF₆, mas também diminui a temperatura da mistura gasosa. Pode-se atingir as condições de saturação, chegando a condição de supersaturada, formando-se névoas na corrente gasosa [3], [4]. Essa névoa de UF₆ faz com que a taxa de retenção do produto diminua. Os sólidos extremamente finos acabam por deixar o trocador, acompanhando o N₂ e F₂ sendo absorvidos na etapa de lavagem de gases residuais. O estudo baseou-se na análise da condensação em presença de não condensáveis na mistura gasosa [5], nos processos cujas transferências de energia e matéria se davam em presença da sublimação [6], e no projeto de trocadores de calor do tipo carcaça e tubos [7]. As propriedades do hexafluoreto de urânio foram as disponíveis na literatura especializada [8].

A equação seguinte representa a variação do depósito de sublimado por unidade de área de troca térmica disponível:

$$-V_i \frac{dY}{dA} = K(p_{cg} - p_{cw}) \quad (1)$$

Para a taxa de transferência de matéria, para mistura gasosa superaquecida tem-se:

$$\left(\frac{\partial m_c}{\partial \theta}\right)_z^0 = M_c K (p_{cg} - p_{cw}) \quad (2)$$

A espessura pontual do depósito dessublimado sobre a parede fria é dada por:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \theta}\right)_z^0 = M_c K p_{cg} \frac{1}{\rho_s} (1 - \beta) \quad (3)$$

onde

$$\beta = \frac{p_{cw}}{p_{cg}} \quad (4)$$

Considerando a analogia de Chilton e Colburn pode-se escrever:

$$j_h = \frac{h}{C_m G_g} \text{Pr}^{2/3} = j_m = \frac{K p_{\text{lnig}}}{G_g / M_m} \text{Sc}^{2/3} \quad (5)$$

Levando em conta as pressões parciais dos compostos envolvidos no processo e recorrendo-se as equações (3), (4) e (5), chega-se à equação que representa a taxa de crescimento da camada sólida de dessublimado por área de troca térmica:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \theta}\right)_z^0 = \frac{M_c h}{M_m C_m} \frac{1}{\rho_s} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}}\right)^{2/3} \ln \left[\frac{\left(1 - p_{cw}/P_T\right)}{\left(1 - x_{cg}\right)} \right] \quad (6)$$

equação anterior é válida para mistura gasosa superaquecida.

No caso da mistura gasosa atingir a condição de saturação, a dessublimação pode ocorrer na fase gasosa, formando névoas.

Para tais casos introduz-se fato corretivo α :

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \theta}\right)_z = \frac{1}{(1-\alpha)} \left(\frac{\partial b}{\partial \theta}\right)_z^0 \quad (7)$$

A taxa de crescimento de dessublimado por área de troca térmica será:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial \theta}\right)_z = \frac{M_c h}{\rho_s M_m C_m (1-\alpha)} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}}\right)^{2/3} \ln \left(\frac{1 - P_{cg}/P_T}{1 - x_{cg}} \right) \quad (8)$$

Partindo-se dos balanços diferenciais de matéria e energia, para dada secção transversal do dessublimador, e levando em conta a concentração média global dos gases, assim como a velocidade de crescimento da camada sólida chega-se a equação seguinte:

$$\frac{dx_{cg}}{dz} = - \frac{(1-x_{cg})^2}{V_i} \frac{P_e}{M_m C_m} \frac{h}{(1-\alpha)} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}}\right)^{2/3} \ln \left[\frac{(1 - P_{cw}/P_T)}{(1 - x_{cg})} \right] \quad (9)$$

que representa a variação da concentração do composto dessublimável ao longo da distância percorrida pelo fluxo gasoso.

De modo semelhante, obtém-se a equação para os perfis de temperatura:

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{P_e (1-x_{cg}) a h \left[\frac{\lambda \alpha}{M_c C_c (1-\alpha)} + \frac{(T_g - T_w)}{(e^a - 1)} \right]}{V_i M_m C_m} \quad (10)$$

Com as equações anteriores, representativas dos perfis e recorrendo-se a equação que representa a taxa de crescimento da camada sólida, chega-se a quantidade de sólido acumulado no tempo e ao longo do trocador. Para a saturação calcula-se o valor de α pela equação seguinte:

$$\alpha = 1 - \frac{\frac{\lambda}{C_m M_m} + \frac{RT_g^2 (1-x_{cg})}{\lambda x_{cg}}}{\frac{\lambda}{C_m M_m} + \frac{C_c M_c (T_g - T_w)}{C_m M_m (e^a - 1)}} \quad (11)$$

2.2. Dados do processo e perfis obtidos

Considerou-se uma produção do UF_6 de 12 kg/h, com a mistura gasosa sendo alimentada ao dessublimador entre 80 e 130 °C. A composição da mistura gasosa a entrada era 75% em UF_6 , 10% F_2 , e 15% N_2 . Como variáveis do processo definiram-se:

- Temperatura do gás à entrada: 90 °C, 100 °C, 120 °C, e 130 °C;
- Temperatura do fluido refrigerante: -10 °C, -15 °C, -20 °C; -30 °C;
- Concentração do UF_6 à entrada: 50%, 60%, 75%, 80%;
- Pressão do processo: 0,55 atm, 0,76 atm, 0,95 atm.
- Tempos de operação da dessublimação: de 1 hora até 7 horas.

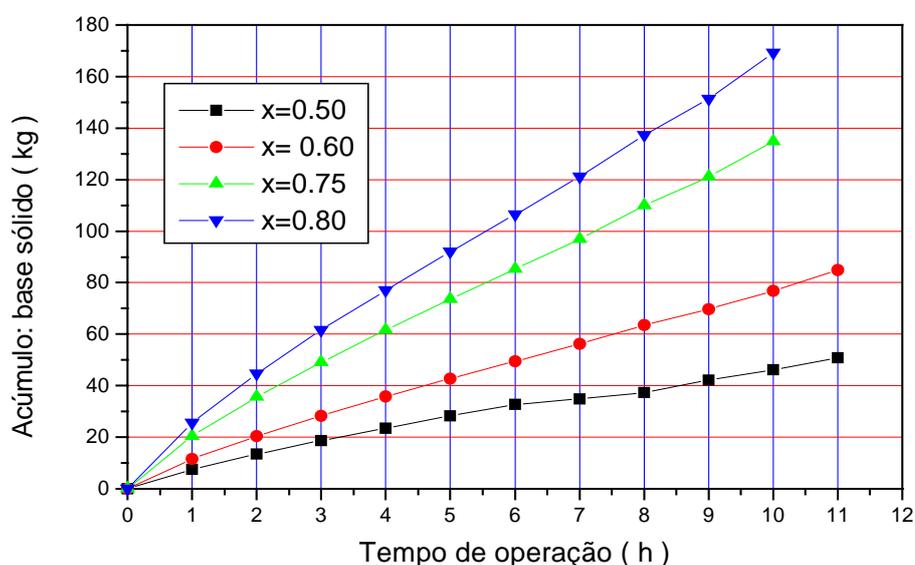


Figura 1. Dependência do acúmulo de UF_6 com a composição da mistura gasosa à entrada.

A variável significativa do processo foi a composição da mistura gasosa. Pela figura 1, verifica-se que a medida que a concentração do composto dessublimável à entrada do cristalizador ou dessublimador aumenta, na mistura gasosa, a quantidade do sólido acumulada também aumenta, para um mesmo valor de tempo de operação. Esse aumento não pode levar à condições de entupimento do trocador, na região de entrada da alimentação gasosa. As curvas obtidas e representativas dos perfis foram traçadas para diferentes períodos de operação e obedecem as seguintes representações:

+ 1 hora; ● 2 horas; ▲ 3 horas; ▼ 4 horas; □ 5 horas; × 6 horas; + 7 horas.

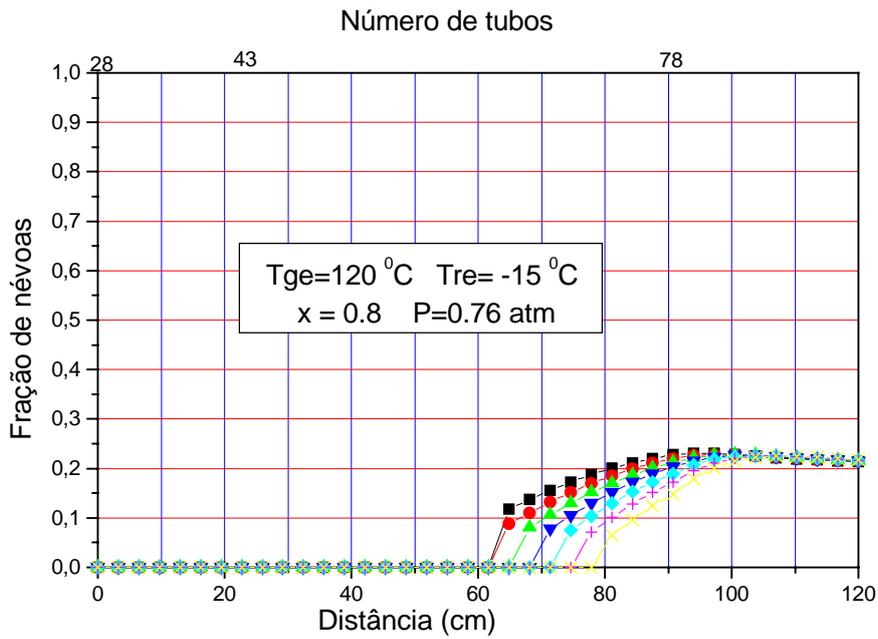


Figura 2. Formação de sólidos na corrente gasosa sob condição de supersaturação

Levando em conta os dados obtidos na figura 2, nota-se que para as condições definidas do processo, a formação de névoas deu-se a partir de 60 cm da entrada, não levando a condições de entupimento do dessublimador.

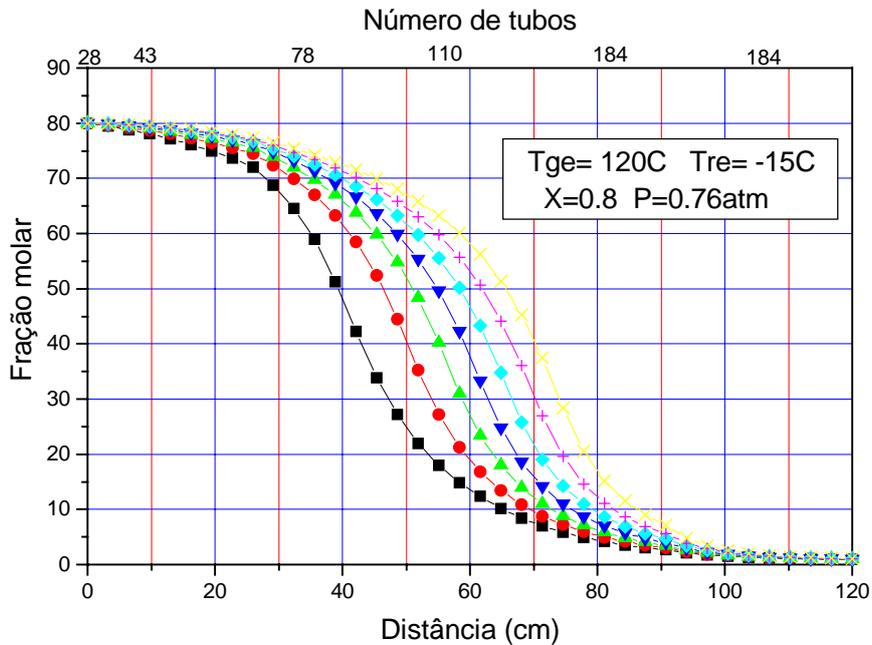


Figura 3. Perfis de concentração ao longo do dessublimador para diferentes tempos de operação.

Pela figura 3 vê-se que a concentração (fração molar igual a 0.80 a entrada) do UF₆ diminui na mistura gasosa, a medida que se deposita sobre as paredes frias do trocador, e com o decorrer do tempo, a medida que a camada sólida aumenta de espessura a capacidade de retenção pontual diminui.

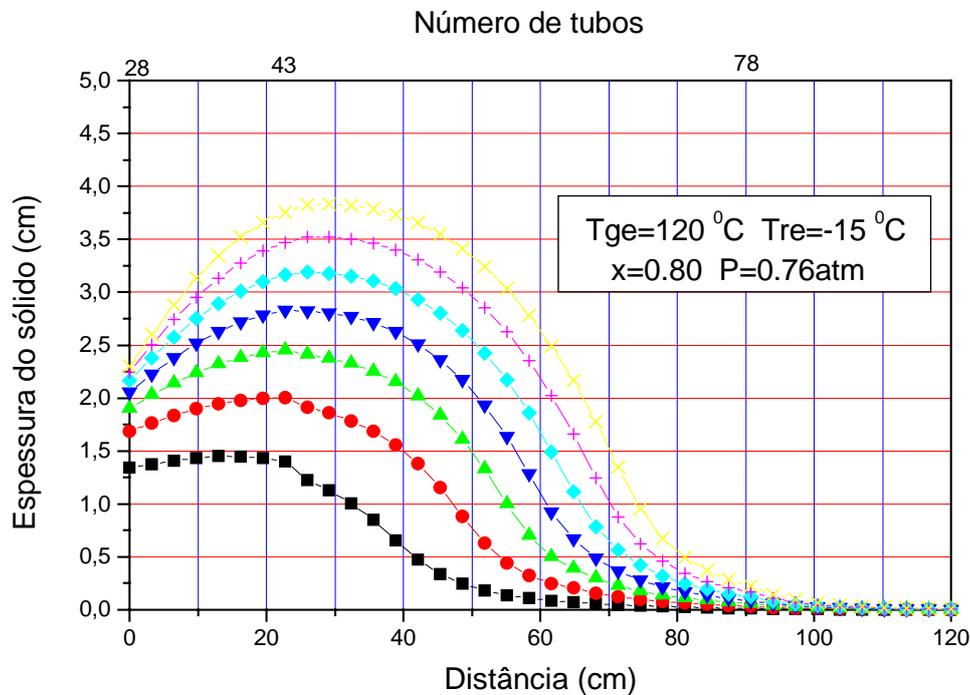


Figura 4. Acúmulo do hexafluoreto de urânio ao longo do dessublimador para diferentes tempos de operação.

A figura 4 traduz o crescimento da camada sólida ao longo do feixe tubular para diversos tempos de operação.

3. CONCLUSÕES

O projeto de um equipamento capaz de recolher o UF₆ gasoso à escala industrial e sob condições contínuas do processo é uma etapa importante no desenvolvimento tecnológico do Ciclo do Combustível Nuclear. Com a simulação do processo de dessublimação, pode-se projetar um trocador de calor que obedeceu a um projeto especial para recolha do produto. Os dados experimentais foram obtidos recorrendo-se às escalas, bancada, piloto, e confirmados na escala semi-industrial, na qual o dessublimador tinha capacidade para armazenar algumas centenas de quilos de hexafluoreto de urânio, em processamento contínuo.

Pela simulação verificou-se que a variável de processo importante, e que em maior intensidade altera os perfis de temperatura e concentração é a concentração do UF₆ na mistura gasosa, à entrada do cristalizador (dessublimador). Essa variável supera os efeitos causados pela pressão do processo, temperatura da alimentação, temperatura do fluido refrigerante, que alteram em menor grau o processo de dessublimação. Constatou-se a existência de valores máximos para espessura do sólido e ponto de formação de névoas de UF₆, quando atingida a

saturação da mistura gasosa. Os valores máximos do acúmulo do sólido deslocam-se para o interior do trocador em função do tempo de operação, sem chegar a causar seu entupimento.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos organizadores do Inac 2005.

REFERENCIAS

1. B. GRECO, C.; BALDO, L.C.; OLIVEIRA, W.S.; ANDREATTA, J.A. *Relatórios Técnicos sobre Dessublimador*. Projeto Conversão – Procon. 1983-1986.
2. PROCON. Relatórios do Projeto Conversão, Arquivo Técnico 1980-1992.
3. BROUWERS, H.J.H; CHESTERS, A K. Film Models for Transport Phenomena With Fog Formation: The Chemical Film Model. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **Vol. 35**, n.1, p. 1-11, 1992.
4. BOUWERS, H.J.H.; GELD, C.W.N. VAN DER. Heat Transfer Condensation of Fog Formation in Crossflow Plastic Heat Exchangers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **Vol.39**, n.2, p.391-405, 1996.
5. BANWART, A. C.; BONTEMPS, A *Condensation of Vapor with Uncondensables: in a Improved Gas Phase Film Model Accounting of the Effect of Mass Transfer on Film Thickness*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **Vol. 33**, n.7, p. 1465-1474, 1990.
6. BILIK, J.; KRUPICZKA, R. *Heat Transfer in the Sublimation of Phtalic Anhydride*. *The Chemical Engineering Journal*, **Vol. 26**, n.3, p. 169-183.
7. BUTTERWORTH, D. *Developments in the Design of Shell and Tube Condensers*. ASME, November, 1977.
8. DEWITT, R. *Uranium Hexafluoride: A Survey of the Physico-Chemical Properties*. GoodYear Atomic Corporation, Ohio, 1960.