

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PURIFICAÇÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO

Enéas Furtado de Araújo

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre - Área Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

Orientador: Dr. Ivo Jordan

São Paulo
1986

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PURIFICAÇÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO

ENÉAS FURTADO DE ARAÚJO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para obtenção
do grau de "Mestre-Área Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica"

Orientador:
Dr. Ivo Jordan

SÃO PAULO
1986

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SN

COMISSÃO SP

À minha esposa Salete e meus
filhos Alexandre e Rodrigo



AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. IVO JORDAN, na qualidade de meu orientador, pela sua de votada atenção, entusiasmo e dedicação perseverante, na organização e elaboração desta dissertação.

Agradeço também, ao Dr. CLAUDIO RODRIGUES e Dr. ALCÍDIO ABRÃO pela oportunidade, estímulo e compreensão no desenvolvimento de meu estudo.

Agradeço ainda ao Dr. OTHON LUIZ PINHEIRO DA SILVA e Dr. FERNANDO DA COSTA MAGALHÃES pela autorização de minha participação e apoio integral em todas as atividades realizadas.

Agradeço, finalmente, aos companheiros JOSÉ HENRIQUE BUCHMANN, HELENA SUECO KUSAHARA MEZZARANO, OSWALDO MAURÍCIO VARELLA, CARLOS ROBERTO MAJOVSKI, EDUARDO CARDOSO MONTEIRO, SÉRGIO RÚBIO, MARCO ANTONIO SCORSATO (in memorian) pela total colaboração na execução da parte experimental, bem como a todos que direta e indiretamente me auxiliaram na preparação e apresentação do presente trabalho.

PURIFICAÇÃO DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO

Enéas Furtado de Araujo

X

R E S U M O

O hexafluoreto de urânio pode conter, após fabricação ou manuseio, grande quantidade de impurezas. Apresentou-se os três métodos usuais de remoção desses contaminantes: a adsorção seletiva, a sublimação em vácuo e a destilação sob pressão.

Considerando-se que o fluoreto de hidrogênio está normalmente presente no hexafluoreto de urânio, realizou-se um estudo teórico sobre as propriedades de equilíbrio de fase desse sistema binário, o qual demonstra grande desvio do comportamento de solução ideal.

Desenvolveu-se um projeto de uma unidade de purificação por destilação sob pressão com processamento descontínuo, em batelada, operando em refluxo constante. Elaborou-se uma sequência de procedimentos para o dimensionamento do refervdor, do condensador e da coluna de enchimento com o objetivo de separação da mistura UF_6-HF .

Descreveu-se uma instalação em escala de laboratório, construída para permitir a destilação fracionada do hexafluoreto de urânio, as principais operações básicas envolvidas, assim como os resultados obtidos após diversas bateladas.

URANIUM HEXAFLUORIDE PURIFICATION

Enéas Furtado de Araujo

A B S T R A C T

Uranium hexafluoride might contain a large amount of impurities after manufacturing or handling. Three usual methods of purification of uranium hexafluoride were presented: selective sorption, sublimation, and distillation.

Since uranium hexafluoride usually is contaminated with hydrogen fluoride, a theoretical study of the phase equilibrium properties was performed for the binary system UF_6 -HF. A large deviation from the ideal solution behaviour was observed.

A purification unity based on a constant reflux batch distillation process was developed. A procedure was established in order to design the reboiler, condenser and packed columns for the UF_6 -HF mixture separation.

A bench scale facility for fractional distillation of uranium hexafluoride was described. Basic operations for that facility and results extracted from several batches were discussed.

S U M Á R I O

1. INTRODUÇÃO	01	×
2. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO HEXAFLUORETO DE URÂNIO		
2.1 - Introdução	07	×
2.2 - Adsorção Seletiva	08	×
2.3 - Sublimação em Vácuo	20	×
2.4 - Destilação Sob Pressão	25	×
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO		
3.1 - Introdução	32	×
3.2 - Diagrama de Fases	33	
3.3 - Curva de Equilíbrio Isobárica	37	
4. PROJETO DA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO POR DESTILAÇÃO		
4.1 - Introdução	48	
4.2 - Especificação das Variáveis de Projeto	49	
4.3 - Destilação com Refluxo Constante	54	
4.4 - Dimensionamento da Coluna de Enchimento	60	
4.5 - Dimensionamento dos Trocadores de Calor	66	
5. DESCRIÇÃO E OPERAÇÃO DA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO		
5.1 - Introdução	80	+
5.2 - Descrição da Unidade de Purificação	81	+
5.3 - Operação da Unidade de Purificação	85	+
5.4 - Resultados Obtidos	90	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93	

1. INTRODUÇÃO

O hexafluoreto de urânio constitui uma das substâncias químicas de maior importância dentre as presentes nas diversas etapas do ciclo do combustível nuclear. Isto porque a grande maioria dos reatores nucleares responsáveis pela produção de energia elétrica, emprega urânio enriquecido como combustível. Como o hexafluoreto de urânio apresenta excepcionais características de estabilidade térmica e volatilidade, quando comparado a outros compostos de urânio, quase todos os processos efetivos de separação isotópica o utilizam em fase vapor. A etapa de sua produção torna-se praticamente uma passagem obrigatória, quer o urânio seja proveniente de minério, quer de material já processado pelos reatores de potência.

O minério contendo urânio, normalmente é submetido a um tratamento mecânico e químico que permite o aumento de seu teor em relação aos demais elementos químicos nele existentes. O concentrado assim obtido, é convertido a hexafluoreto de urânio, permitindo então, ser empregado como gás de processo no enriquecimento isotópico de urânio.

Já o elemento combustível irradiado, que é extraído do reator com os produtos da reação de fissão, possui ainda uma grande quantidade de urânio, que necessita pois, ser reprocessada para a retirada desses contaminantes. Dependendo do método utilizado, pode-se chegar novamente a hexafluoreto de urânio, agora não mais visando-se seu enriquecimento, mas com o fim de facilitar as fases seguintes de reconversão para a fabricação do elemento combustível. Se bem que existem outros caminhos opcionais, a experiência tem demonstrado que a produção de hexafluoreto de urânio é uma alternativa prática e com um custo relativamente compensador.

A intensidade da purificação do hexafluoreto de urânio, assim como dos métodos a serem empregados, vão depender muito da origem do material. Quando entre os processos preliminares à sua obtenção, constam o refino do urânio em fase aquosa ou orgânica, tem-se menores teores de impurezas, às vezes até dispensando a purificação na forma de hexafluoreto de urânio. Esta purificação torna-se imprescindível contudo, quando se parte de concentrados de urânio impuros ou mesmo de materiais reprocessados contendo ainda algum contaminante.

Em vista disso, a purificação de hexafluoreto de urânio surge basicamente em decorrência de quatro exigências, a saber:

- (1) fabricação de um combustível nuclear de alta qualidade;
- (2) operação adequada do processo de enriquecimento;
- (3) manuseio seguro de urânio reprocessado; e
- (4) determinação precisa das propriedades moleculares, termodinâmicas, ópticas e de transporte do hexafluoreto de urânio, com o objetivo de uma melhor compreensão do seu comportamento físico-químico e de sua interação com os materiais de processo.

Conseqüentemente, existem também quatro preocupações ao se realizar a purificação de hexafluoreto de urânio. A primeira delas corresponde ao atendimento dos requisitos básicos para que o reator nuclear opere em perfeitas condições de criticidade. Nesse sentido, não se tolera no hexafluoreto de urânio certos elementos químicos que depois, no combustível pronto, irão determinar a captura de nêutrons, gerando distúrbios e diminuição de sua eficiência neutrônica.

A outra necessidade de purificação está ligada com o processo seguinte de trabalho com o hexafluoreto oriundo de minérios, que é o enriquecimento do teor de ^{235}U no urânio natural. Nesse caso, se esse hexafluoreto apresentar determinados contaminantes sólidos, ou até mesmo muito voláteis, essas impurezas podem trazer sérios inconvenientes durante a operação dos dispositivos de separação de isótopos.

As mesmas considerações feitas nas duas categorias anteriores se aplicam ao hexafluoreto de urânio proveniente de material reprocessado. Nesse caso, é necessário tomar ainda um cuidado adicional que envolve a eliminação de certos elementos químicos, que mesmo presentes em traços, emitem radiação de alta energia que torna o manuseio do material impraticável pelo ser humano.

Finalmente, a nível de laboratório, a preocupação de purificação recai, não só em termos quantitativos, mas principalmente específicos a determinados elementos químicos, que podem estabelecer associações inter-moleculares e iônicas, falsificando totalmente as medidas e os experimentos realizados. Esse aspecto deve ser levado em conta, devido ao fato de ser o hexafluoreto de urânio, uma substância de alta reatividade e possuidora de átomos de fluor extremamente susceptíveis de entrarem em novas ligações.

Com isso, à medida que algumas usinas foram sendo instaladas para a produção de hexafluoreto de urânio procedente de matéria prima da mais diversa procedência e através da utilização de diferentes métodos de conversão e de fabricação, surgiu a necessidade de caracterizar-se o hexafluoreto assim produzido, por meio de normas gerais de controle de qualidade.

Conforme ESTEBAN DUQUE e ROJAS DE DIEGO [29], as primeiras especificações surgiram em 1958 e foram devidas à Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos. Várias modificações já foram introduzidas nessas normas; todavia, seu emprego está perfeitamente difundido entre as instalações que produzem e manuseiam hexafluoreto de urânio em larga escala. Um dos mais recentes estudos divulgados por esta entidade, contudo, data de 1967 e consta do relatório ORO-656 [4], do qual se obtém as principais informações sobre as especificações de pressão de vapor e porcentagem em peso do hexafluoreto de urânio no material, assim como, sobre as concentrações limites da quantidade de radiação máxima de seus contaminantes.

De um modo geral, pode-se dividir as impurezas presentes no hexafluoreto de urânio em dois grupos de compostos químicos: (1) não voláteis, e (2) voláteis.

Considera-se como composto não volátil aquele que apresenta a 300°C uma pressão

de vapor menor que a atmosférica e normalmente é formado na fabricação do hexafluoreto de urânio, a partir de impurezas da matéria prima. Esses compostos são retidos em filtros metálicos especiais, na saída do reator de produção do hexafluoreto de urânio. Os que forem arrastados pelo fluxo gasoso e coletados com o hexafluoreto de urânio, podem ser posteriormente separados por filtração do material líquido na transferência para os cilindros reservatórios.

As impurezas não voláteis constituem inconvenientes porque podem depositar-se em determinados pontos das tubulações, causando modificações nos fluxos, impedindo completo fechamento de válvulas e até bloqueando membranas ou outros dispositivos de separação de isótopos. Na Tabela (1.1) são apresentados os principais elementos químicos com seus compostos típicos não voláteis. A concentração máxima permitida da soma de todos esses elementos no hexafluoreto é de 300 ppm em relação ao total de urânio.

Nessa tabela, os elementos químicos indicados com o sinal gráfico (†) representam os produtos de fissão cujos isótopos possuem maior meia vida e radioatividade. Os demais são impurezas normalmente contidas nos minérios de urânio, salvo que entre os relacionados como produtos de fissão, existem aqueles que também podem estar presentes nos minerais, como é o caso da prata, do estrôncio, do cádmio, do bário, do zircônio e das terras raras.

Ainda na Tabela (1.1) informa-se, através de um asterisco (*) os elementos que apresentam secção de choque elevada na captura de nêutrons. O número indicado à direita desse sinal representa o fator ao qual deve-se multiplicar a concentração de cada elemento para se obter o conteúdo em ppm de equivalente em boro, tomado como elemento químico de referência, com base na quantidade total de urânio. A concentração máxima da somatória desses elementos é de 8 ppm equivalente em boro, referido ao urânio total.

Quanto às substâncias químicas voláteis, elas podem ser subdivididas em três classes, dependendo de sua volatilidade relativa ser (1) maior, (2) menor, ou (3) semelhante ao hexafluoreto de urânio. Dentre os tipos de substâncias voláteis, encontram-se normalmente fluoretos e oxifluoretos, não obstante, eventualmente podem ser arrastados certos gases não condensáveis, como o fluor, o nitrogênio, e o oxigênio, e uma variedade muito grande de compostos oxí-inter-halogenados, dependendo do processo adotado para a obtenção do hexafluoreto.

Os compostos voláteis são indesejáveis porque vão contaminar as frações enriquecidas do hexafluoreto de urânio no processo de separação isotópica. Listou-se na Tabela (1.2) as principais impurezas referentes ao hexafluoreto de urânio, com exceção dos compostos acidentais, os quais não foram incluídos. Nela, as concentrações máximas de alguns elementos em ppm, são referidos ao urânio total (indicados por UT) e outros em relação ao ^{235}U (indicados por UE). Os demais elementos que não apresentam concentração limite, são eliminados quando se consegue atender a pressão de vapor a 93,39°C e a concentração em peso de hexafluoreto de urânio no material, especificados como 516,964 kPa e 99,5% respectivamente [4].

TABELA 1.1 - Principais Impurezas Não Voláteis no Hexafluoreto de Urânio

ELEMENTO QUÍMICO		COMPOSTOS TÍPICOS		OBSERVAÇÕES
NOME	SÍMBOLO	Entre parêntesis o ponto de ebulição ou de sublimação		
Alumínio	Al	AlF ₃ (1600)		(°0,000 13)
Bário	Ba	BaF ₂ (1737)		(+137m-140)
Bismuto	Bi	BiF ₃ (550)		
Cádmio	Cd	CdF ₂ (1744)		(+773m-115m) (°0,372)
Cálcio	Ca	CaF ₂ (2500)		(°0,000 16)
Césio	Cs	CsF (1253)		(+134-135-156-157)
Chumbo	Pb	PbF ₂ (1290)	PbF ₄ (500)	
Cobalto	Co	CoF ₂ (1727)	CoF ₃ (1527)	(°0,004 9)
Cobre	Cu	CuF (908)	CuF ₂ (1527)	(°0,000 87)
Cromo	Cr	CrF ₃ (300)	CrF ₄ (2227) CrF ₅	(°0,000 85)
Estanho	Sn	SnF ₂ (619)	SnF ₄ (705)	(+117m-119m-123-125-12c)
Estrôncio	Sr	SrF ₂ (1469)		(+89-90)
Ferro	Fe	FeF ₂ (1621)	FeF ₃ (1600)	(°0,000 67)
Índio	In	InF InF ₃		(+)
Ítrio	Y	YF ₃ (2227)		(+90-91)
Lantânio	La	LaF ₃ (2327)		(+140)
Lantanídeos				
Cério	Ce	CeF ₃ (2327)	CeF ₄	(+141-144)
Dysprósio	Dy	DyF ₃ (2227)		(+)(°0,083 7)
Európio	Eu	EuF ₂ (2427)	EuF ₃ (2227)	(+152-154-155-156)
Gadolínio	Gd	GdF ₃ (2227)		(+)(°4,189)
Neodímio	Nd	NdF ₃ (2327)		(+147)
Praseodímio	Pr	PrF ₃ (2327)	PrF ₄	(+143-144)
Promécio	Pm	PmF ₃		(+147-148m-148)
Samário	Sm	SmF ₂ (2427)	SmF ₃ (2327)	(+151) (°0,533 4)
Lítio	Li	LiF (7670)		(°0,146)
Magnésio	Mg	MgF ₂ (2260)		(°0,000 047)
Manganês	Mn	MnF ₂ (856)	MnF ₃ (1327)	(°0,003 5)
Níquel	Ni	NiF ₂ (1000)		(°0,001 7)
Paládio	Pd	PdF ₂ (1300)	PdF ₄	(+107)
Plutônio	Pu	PuF ₃ PuF ₄		
Potássio	K	KF (1498)		
Prata	Ag	AgF (1147)		(+110m-110-111)
Ródio	Rh	RhF ₃ (1700)	RhF ₄ (1752)	(+105m-106)
Rubídio	Rb	RbF (1408)		(+86)
Sódio	Na	NaF (1705)		(°0,000 33)
Tório	Th	ThF ₃ (2277)	ThF ₄ (1727)	
Urânio	U	UF ₄ UO ₂ F ₂		
Vanádio	V	VF ₃ (1400)	VF ₂ (2227)	(°0,001 4)
Zinco	Zn	ZnF ₂ (1502)		
Zircônio	Zr	ZrF ₄ (600)	ZrF ₃ (2127)	(+93-95)

TABELA 1.2 - Principais impurezas voláteis do hexafluoreto de urânio

ELEMENTO QUÍMICO		VOLATILIDADE RELATIVA AO HEXAFLUORETO DE URÂNIO			OBSERVAÇÕES
NOME	SÍMBOLO	MAIOR	SEMELHANTE	MEIOR	
Antimônio	Sb			SbF ₅ (150)	{UT: 1} (+124-125-126m-12e)
Arsênio	As	AsF ₅ (52,8)	AsF ₃ (57,8)		
Boro	B	BF ₃ (-100,9)			{*}
Bromo	Br	BrF ₃ (40,5)		BrF ₃ (125,8)	{UT: 5}
Carbono	C	CF ₄ (-127,9)			{*0,000 004 4}
Cloro	Cl	CCl ₃ (11,8)			{UT: 100}
Cromo	Cr	CrO ₂ F ₂ (29,6)			{UE: 1500}
Enxofre	S	SF ₆ (-55,5)		SO ₂ F ₂ (137)	
Fósforo	P	PF ₃ (40)			{UE: 50}
Hidrogênio	H	HF (19,4)			
Iodo	I	IF ₇ (4,5) IOF ₃		IF ₅ (96)	{+129-131}
Molibdênio	Mo	MoF ₆ (35)		MoOF ₄ (166) MoO ₂ F ₂ (270)	{UE: 200} (+100)
Neptúnio	Np		NpF ₆ (55,2)		
Nióbio	Nb			NbF ₃ (234)	{UT: 1} (+93m-95m-95)
Plutônio	Pu		PuF ₆ (62,2)		
Rutênio	Ru		RuF ₆	RuF ₅ (227) RuOF ₄ (184)	{UT: 1} (+103-106)
Silício	Si	SiF ₄ (-94,8)			{UT: 100} (*0,000 062)
Tântalo	Ta			TaF ₅ (229,5)	{UT: 1}
Tecnécio	Tc		TcF ₆ (55,3)	TcO ₃ F (100)	{+99}
Telúrio	Te	TeF ₆ (-34,9)			{+123m-125m-127m-127-129m-12e}
Titânio	Ti			TiF ₄ (264)	{UT: 1}
Tungstênio	W	WF ₆ (17,3)		WOF ₄ (187,5)	{UE: 200}
Urânio	U		²³² UF ₆ ²³³ UF ₆		{UE: 0,300} {UE: 500}
Vanádio	V	VF ₃ (46)		VOF ₃ (110)	{UE: 200} (*0,001 4)
Xenônio	Xe			XeF ₂ XeF ₄ XeF ₆	{-131m-133}

LEGENDA DAS TABELAS (1.1) e (1.2)

{† Produtos de fissão com os isótopos radioativos}

{* Fator equivalente em boro dos elementos absorvedores de nêutrons}

{UT: ppm em relação a urânio total}

{UE: ppm em relação ao isótopo ²³⁵ do urânio}

O presente trabalho tem assim, por objetivo, a purificação de hexafluoreto de urânio. Nesse sentido, no Capítulo 2, são apresentados os métodos comumente usados para a separação dos materiais indesejáveis. Discute-se também nesse capítulo, as vantagens e desvantagens dos processos da adsorção seletiva, da sublimação em vácuo e da destilação sob pressão.

No Capítulo 3 é feito um estudo detalhado sobre a separação do sistema formado entre o hexafluoreto de urânio e o fluoreto de hidrogênio, ressaltando-se a importância da análise desse equilíbrio de fases no dimensionamento de uma unidade de purificação, colocando-se em evidência a destilação fracionada como método central para a purificação de hexafluoreto de urânio manuseado em laboratório.

O Capítulo 4 está voltado para o desenvolvimento do projeto de uma instalação de purificação por destilação fracionada, em escala de laboratório, sendo nele discutida todas as características básicas e os parâmetros fundamentais que foram adotados na sua construção e operação. Finalmente, o Capítulo 5 descreve essa instalação, destacando a importância dada aos materiais empregados e aos procedimentos de operação adotados para o manuseio correto do material, assim como, dos resultados obtidos na operação da unidade.

2. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO HEXAFLUORETO DE URÂNIO

2.1 - Introdução

A purificação de hexafluoreto de urânio normalmente é realizada com duas finalidades distintas, a saber, a produção industrial e a pesquisa científica. No primeiro caso, são relevantes principalmente os teores máximos permitidos de certos elementos químicos no material purificado, que são controlados pelas rígidas especificações estabelecidas para o uso do urânio como combustível nuclear. Quando o uso do hexafluoreto de urânio se restringe, entretanto, à realização de experimentos científicos, a importância do conhecimento da qualidade e da quantidade dos materiais que o impurificam assume uma conotação diferente, não se dando atenção simplesmente aos valores limites de concentrações, mas também, e sobretudo, aos efeitos inter-moleculares que determinados constituintes podem estabelecer na mistura resultante.

Desse modo, um determinado método de purificação pode ser adequado para fins industriais, mas em contrapartida não atende a certas condições mínimas exigidas para a realização de experimentos em escala de laboratório. O contrário também ocorre e mais intensamente, pois é comum ter-se um processo excelente para a purificação em pequena escala, porém apresentando dificuldades ponderáveis para a construção de uma instalação de grande porte.

Tendo em vista essas duas categorias de finalidades é possível, numa abordagem global, considerar a existência de, basicamente, três métodos de purificação de hexafluoreto de urânio: a adsorção seletiva, a sublimação em vácuo e a destilação sob pressão.

O primeiro método está intimamente ligado, não só aos fenômenos físico-químicos da adsorção propriamente dita, como também às propriedades químicas específicas do hexafluoreto de urânio e de suas impurezas. Em particular isso ocorre nas reações de adição, onde se destaca o carácter covalente dos átomos de fluor, possibilitando a formação de novas ligações químicas, com recepção de átomos adjacentes, propiciando, conseqüentemente, uma grande afinidade molecular e iônica com outros compostos. Se bem que certas reações de troca, que se caracterizam pela manutenção do número de oxidação, e certas reações de oxiredução, que apresentam mudança do número de oxidação, também sejam empregados com o objetivo de purificação. Todas elas, apesar de serem diferenciadas em essência, serão tratadas dentro do tópico da adsorção seletiva.

Os outros dois métodos se valem de propriedades físico-químicas do hexafluoreto de urânio e de seus contaminantes, associadas aos equilíbrios de fase que se estabelecem nas soluções formadas. O método da sublimação em vácuo realiza a purificação através das condições do equilíbrio sólido-vapor, enquanto que a destilação sob pressão restringe-se ao líquido-vapor. A presença acentuada de impurezas pode conduzir à necessidade de se considerar a constituição de sistemas complexos po

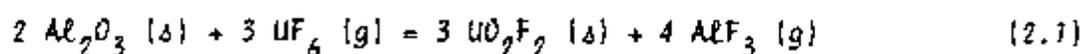
lifásicos e multicomponentes. Em vista disso, muitos sistemas binários e ternários com hexafluoreto de urânio e outros compostos químicos relacionados ao ciclo do combustível nuclear, já foram e são amplamente estudados. Sistemas multicomponentes são importantes, principalmente em materiais oriundos de reprocessamento não aquoso de combustíveis irradiados, ou de concentrados impuros de urânio; todavia, esses sistemas apresentam grande complexibilidade no levantamento de suas características de equilíbrio, e os resultados obtidos em trabalhos mais profundos, recebem pouca ou nenhuma divulgação.

2.2 - Adsorção Seletiva

A adsorção seletiva é um processo de purificação que surgiu em decorrência da realização de experiências relacionadas, principalmente com a capacidade de certos materiais resistirem à ação do hexafluoreto de urânio. À medida que era analisado o comportamento químico dessas substâncias frente ao hexafluoreto de urânio, observou-se que algumas delas reagiam com o mesmo através de reações altamente seletivas. Ao mesmo tempo, verificou-se que outros compostos reagiam de forma predominante com determinadas impurezas presentes, sem interagir com o hexafluoreto de urânio. Além disso, foi notado que a maioria dessas reações tinham como característica comum a forte influência da temperatura e da pressão, e via de regra apresentavam grande reversibilidade.

Um interesse progressivo, deu-se então, no sentido do emprego de tais substâncias como agentes de purificação. Esses materiais adsorventes, em princípio, deveriam, além de obviamente resistir ao hexafluoreto de urânio, ser específicos para determinados elementos químicos que se desejavam separar. Esta resistência ao meio agressivo já limitava bastante a procura, recaindo normalmente em compostos inorgânicos, dos quais apresentavam interesse especial os fluoretos, embora o carbono e alguns tipos de óxidos também tenham sido estudados e empregados.

Com os óxidos, o hexafluoreto de urânio atua geralmente em reações de troca parcial entre os átomos de fluor e de oxigênio, levando à formação de oxifluoretos, e onde o número de oxidação do urânio permanece inalterado. A alumina, por exemplo, é um óxido que possui uma grande capacidade de resistir a ambientes fluorídricos, sendo a safira sintética mono-cristalina, $\alpha - Al_2O_3$, praticamente inerte ao hexafluoreto de urânio na temperatura ambiente. Todavia, em temperaturas mais altas, acima de $425^{\circ}C$, apresenta segundo HILDENBRAND [41], forte tendência a reagir produzindo o fluoreto de uranila UO_2F_2 , sólido, por meio da reação



o qual vem também acompanhado pela formação de UOF_4 gasoso, o que denota, em ambos os casos, a capacidade do hexafluoreto de urânio em reagir através de reações de troca.

Por outro lado, a alumina reage em baixas temperaturas, com inúmeras ou tras substâncias químicas que podem estar presentes como impurezas no hexafluoreto de urânio, tais como o fluoreto de hidrogênio e o fluor. Dependendo da intensidade com que essas reações ocorrem, pode-se desse modo, empregar eventualmente reações desse tipo para a eliminação de impurezas de hexafluoreto de urânio. Em termos práticos, isso é feito colocando-se dentro de vasos cilíndricos, denominados de armadilhas, pastilhas de alumina possuindo um tamanho conveniente, de modo a permitir, através de uma adequada seleção da temperatura de trabalho, o livre escoamento de hexafluoreto de urânio e a conseqüente reação de suas impurezas com o óxido. O fluor elementar pode, dessa maneira, ser eliminado de hexafluoreto de urânio mediante a passagem da mistura gasosa por um leito de alumina. Um cuidado muito grande, no entanto, deve ser tomado quanto ao resfriamento da armadilha química, pois a reação do fluor com a alumina é muito exotérmica e a temperatura de 425°C pode ser facilmente alcançada. Purificação desse tipo é recomendável para hexafluoreto de urânio contendo apenas pequenas quantidades de fluor como impureza.

Os primeiros estudos da adsorção em carbono de haletos metálicos, inclusive de urânio, foram desenvolvidos em 1953 por CROFT [22]. Todavia, somente cinco anos depois foi publicado trabalho de MAIRE [59] incluindo o hexafluoreto de urânio, e demonstrando, através de uma série de experimentos, sua adsorção não só com grafita artificial (produzida, por exemplo, pela decomposição do cloreto de polivinila entre 1000 a 3000°C), como em grafita natural, todas espectroscopicamente puras. MAIRE observou que o hexafluoreto de urânio era capaz de penetrar nas redes cristalinas da grafita, tornando-a entumescida e podendo até desintegrá-la, assim como notou que essa fixação era feita com o despreendimento de energia. Exames de raios X mostraram também que realmente ocorria uma reação típica de adição do hexafluoreto ao carbono, e que o complexo formado se dissociava nos materiais originais em temperaturas acima de 300°C.

A capacidade de retenção de hexafluoreto de urânio até a saturação das grafitas natural e sintética, eram nestes experimentos respectivamente iguais a 175 e 300% o peso inicial de carbono, estando esse poder de fixação do hexafluoreto de urânio pelo carbono, e conseqüentemente estabilidade do complexo, associado diretamente à velocidade de retenção. Quanto mais lenta ocorria a adsorção, mais reversível tornava-se a reação e menos estável ficava o complexo, chegando inclusive a decompor em temperatura ambiente. No caso da formação do composto estável, que não sofre reversão da adsorção abaixo de 300°C, o complexo grafita-hexafluoreto de urânio era relativamente estável ao ar seco. Passando uma corrente de nitrogênio e hexafluoreto de urânio sobre um leito de grafita, MAIRE observou então que o composto fluorado era totalmente fixado pelo carbono, sugerindo ser esse um novo caminho para a sua purificação em misturas gasosas. Além disso a possibilidade de recuperação do hexafluoreto de urânio retido era bastante viável, desde que as condições de trabalho fossem fixadas e mantidas durante a operação. Esse pesquisador estimulou também a realização de um procedimento similar para a purificação de hexafluoreto de

urânio, através do uso de armadilhas contendo grafita e sob a ação de constante bombeamento, com a remoção de traços de fluoreto de hidrogênio, uma vez que esse haleto não era fixado pelo carbono em temperatura ambiente.

Estudos mais recentes, contudo, demonstram que a retenção de hexafluoreto de urânio em carbono apresenta duas grandes desvantagens, a saber, (1) o fluor quando presente no fluxo gasoso, pode reagir explosivamente com o carbono, ou com ele formar compostos explosivos, (2) a armadilha que o contém deve ser especialmente dimensionada sob o ponto de vista de criticalidade, pois o carbono é um excelente moderador e refletor de neutrons, e grandes quantidades de urânio podem ser retidas [86].

Os fluoretos, de um modo geral, notoriamente as bases de Lewis, também apresentam como reações preponderantes com o hexafluoreto de urânio, as de adição, produzindo heptafluoreto UF_7^- e octafluoreto UF_8^{2-} de urânio. A recepção do fluoreto pelo hexafluoreto de urânio, produzindo o complexo, se dá por afinidade iônica e justamente diferenças entre as afinidades dos diversos fluoretos é que permitem a adsorção seletiva, e conseqüentemente a utilização dessas reações na purificação de hexafluoreto de urânio [5].

Normalmente essas reações se processam estando o fluoreto na fase sólida e o hexafluoreto de urânio na gasosa; todavia existem trabalhos envolvendo reações com o hexafluoreto de urânio e o fluoreto de sódio, ou entre o hexafluoreto de urânio e o fluoreto de potássio, dissolvidos em solventes orgânicos fluorados inertes, do tipo C_7F_{16} em fase líquida, conforme experiências nesse sentido realizadas por MALM *et al.* [60]. Reações de adição realizadas completamente em fase gasosa foram também estudadas, e um exemplo disso é a obtenção de compostos do tipo $NOUF_7$ e NO_2UF_7 , por meio da reação do hexafluoreto de urânio com NOF e NO_2F . Do mesmo modo também foram investigadas reações totalmente em fase líquida, entre o hexafluoreto de urânio líquido e o NOF líquido, produzindo $[NO]_2UF_8$, compostos esses obtidos por GEICHMAN *et al.* [34]. Essas reações monofásicas, entretanto, apesar de permitirem isolar o hexafluoreto de urânio de certas misturas fluorídricas, não são comumente empregadas para a sua purificação pois apresentam uma complexidade maior na separação.

Muitos fluoretos já foram e continuam sendo intensamente estudados, no sentido da obtenção das melhores condições de pressão, velocidade do fluxo gasoso e principalmente temperatura, que possibilitem uma remoção seletiva e a mais completa possível das impurezas frequentemente presentes no hexafluoreto de urânio. Dentre os mais pesquisados tem-se os fluoretos de lítio, de sódio, de potássio, de rubídio, de césio, de magnésio, de bário, de cálcio, de níquel (II), de ferro (II), de cobalto (II), de manganês (II), de alumínio, de urânio (IV), e de amônio, assim como a criolita $Na_3 Al F_6$, os fluorzirconatos de sódio $Na_2 Zr F_6$ e de potássio $K_2 Zr F_6$, e o fluorsilicato de sódio $Na_2 Si F_6$.

Alguns desses fluoretos foram abandonados, ou por apresentarem estrutura

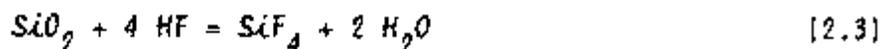
cristalina do pó inadequada para a compactação e sinterização na obtenção das pastilhas, ou por possuírem propriedades físicas ou químicas que dificultavam o manuseio, através do emprego de procedimentos não usuais, ou até mesmo pelo custo de fabricação, às vezes exorbitante.

Dentre todos esses compostos envolvidos em reações, seja de adição, de troca ou de oxiredução, que poderiam contribuir nas operações de purificação de hexafluoreto de urânio, o fluoreto de sódio é, sem dúvida, o mais importante tendo em vista o seu carácter extremamente prático, a saber: sua baixíssima higroscopicidade e a facilidade de moldagem do seu pó em pastilhas. Já o fluoreto de potássio, por outro lado, apesar de muito pesquisado, é altamente absorvedor de água, apresentando sérios problemas de armazenagem e necessitando de severa secagem quando do seu emprego.

Os primeiros trabalhos envolvendo a reação do hexafluoreto de urânio com fluoretos alcalinos datam de 1911 e são devidos a RUFF e HEINZELMANN [5]. O uso desses fluoretos com hexafluoreto de urânio, todavia, pode ter sido desencorajado por esses mesmos pesquisadores que afirmavam tratar-se de uma reação enérgica. Em 1940, GROSSE [37] demonstra o contrário, apresentando os fluoretos de sódio e de potássio como substâncias extremamente importantes para a proteção de recipientes de vidro em instalações que operam com o hexafluoreto de urânio. Isto porque o hexafluoreto de urânio, em presença de teores mínimos de umidade, se hidrolisa através da reação



O fluoreto de hidrogênio assim formado, ataca as paredes de vidro do reservatório que o contém, segundo a reação



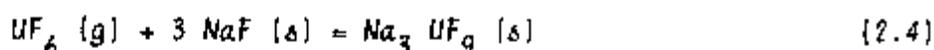
regenerando a água que volta novamente a decompor o hexafluoreto de urânio, de modo a provocar uma reação em cadeia, cujo término ocorre quando a sílica ou o hexafluoreto de urânio forem totalmente consumidos. O vidro poderia então ser empregado para o manuseio do hexafluoreto de urânio, inclusive na sua estocagem durante um longo período, desde que previamente o hexafluoreto fosse rigorosamente purificado e os reservatórios de armazenagem previamente mantidos isentos de umidade, ou se permitisse a presença dos fluoretos alcalinos nesses reservatórios, em quantidades recomendadas por GROSSE de 5 a 10% em peso.

Antes da descoberta da ação purificadora dos fluoretos de sódio e potássio, GROSSE desde 1931, em seus primeiros experimentos com hexafluoreto de urânio, conseguia com muita dificuldade secá-lo em dessecadores pouco práticos de pentóxido de fósforo P_2O_5 e mantê-lo razoavelmente estocado sem se decompor durante algum tem

po. Observava que a presença de fluoreto de hidrogênio era necessária para que ocorresse a reação entre o hexafluoreto de urânio e os fluoretos alcalinos, a qual na sua opinião, produzia determinados complexos ternários formados de fluoreto de sódio ou potássio, hexafluoreto de urânio e fluoreto de hidrogênio.

Com a generalização do uso de tubulações metálicas para manuseio de hexafluoreto de urânio, mesmo em laboratórios de pesquisa, a sua reação com os fluoretos alcalinos ficou em segundo plano, até o aparecimento do método da volatilização de fluoretos no reprocessamento do combustível nuclear irradiado. Esse processo difere dos tradicionais e amplamente utilizados reprocessamentos aquosos, e por isso é também denominado de reprocessamento seco. Consiste, de modo sucinto, na dissolução do elemento combustível, através do emprego de reagentes de fluoração como o fluor, o pentafluoreto de bromo BrF_5 ou o trifluoreto de cloro ClF_3 , seguida de purificação da mistura resultante, de maneira a produzir hexafluoreto de urânio de alta pureza, com níveis de radiação que permitam sua reciclagem dentro das especificações e normas de segurança exigidas.

A utilização da adsorção em fluoreto de sódio como uma alternativa de purificação para o hexafluoreto de urânio assim produzido pelo processo não aquoso da volatilização de fluoretos, foi sugerida em 1957 por CATHERS, baseado nos trabalhos de MARTIN, ALBERS e DUST [17]. Esses pesquisadores estudaram a reação do hexafluoreto de urânio com o fluoreto de sódio e concluíram que provavelmente o composto de adição era binário e se formava através da reação



Notaram também que o complexo $Na_3 UF_9$ se decompunha em temperaturas próximas a $450^\circ C$, e que não necessariamente a presença de fluoreto de hidrogênio era requerida para que a reação do hexafluoreto de urânio com o fluoreto de sódio fosse levada a termo.

CATHERS efetuou um levantamento da curva da pressão parcial de equilíbrio do hexafluoreto de urânio sobre o complexo, em função da temperatura. Explicou então que, a adsorção de hexafluoreto de urânio em fluoreto de sódio em temperaturas até $100^\circ C$, se devia a baixa pressão de vapor de equilíbrio, cerca de 10^{-3} Torr, e que a inversão da reação de adsorção ocorria justamente porque essa pressão de equilíbrio do complexo chegava em torno da atmosférica em temperaturas acima de $360^\circ C$.

Mais tarde, porém, em 1958, CATHERS *et al.* [18], ao apresentarem mais estudos relativos à formação e decomposição do complexo $Na_3 UF_9$, equivalente a $UF_6 \cdot 3NaF$, concluem que o complexo poderia também apresentar em determinadas preparações, uma composição próxima a $2UF_6 \cdot 5NaF$, ou seja, estaria ocorrendo um excesso de hexafluoreto na formulação antiga. Quanto a cinética de reação, admitem problemas na transferência de calor entre o hexafluoreto de urânio gasoso, o fluoreto de sódio e o complexo sólido.

Outros trabalhos são então publicados nesse campo, não só na parte experimental como no tratamento matemático dos dados obtidos. A finalidade é sempre a tentativa de compreensão do mecanismo de reação, para permitir o estabelecimento de parâmetros que conduzam ao dimensionamento de equipamentos em escala industrial, tendo em vista o progresso crescente que ocorria naquela época com a aplicação do método da volatilização de fluoretos. Tais dispositivos de retenção de hexafluoreto de urânio contendo fluoreto de sódio ou outros fluoretos associados, poderiam utilizar complexos sistemas de leito, fixos ou móveis, para a purificação de hexafluoreto de urânio, ou simples armadilhas químicas de segurança para a sua coleta.

Dentre esses trabalhos destaca-se o de WORTHINGTON [97] em 1957, no qual é estudada a velocidade de reação entre o hexafluoreto de urânio gasoso puro e o fluoreto de sódio em pó finamente dividido, no intervalo de temperaturas de 80 a 150°C, encontrando uma lei logarítmica para essa taxa de reação.

Em 1958, MASSOTH e HENSEL JR. [62] se preocupam com as velocidades de reação do hexafluoreto de urânio gasoso, desta vez porém diferenciando diversas formas do fluoreto de sódio sólido. Com fluoreto de sódio na forma de pó fino, tendo uma área superficial de $330 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, observaram uma energia de ativação para a reação na ordem de $54,8 \text{ kJ} \cdot (\text{mol UF}_6)^{-1}$, admitindo a formação do complexo $\text{Na}_3 \text{UF}_9$.

Também notaram que a reação no início se dava rapidamente, logo que os reagentes entravam em contacto, obtendo-se após um determinado tempo, uma lei parabólica para a velocidade de reação. Já com pastilhas moídas, de área superficial maior, cerca de $1460 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, obtinha-se nitidamente uma lei logarítmica nos primeiros 300 segundos, que passava paulatinamente à parabólica. A velocidade de reação inicial no pó era, contudo, bem menos acentuada, levando esses pesquisadores a concluir que a taxa de reação dependia, no princípio, da área superficial, ocorrendo a reação prioritariamente nos inúmeros locais ativos, pequenas regiões com elevados potenciais energéticos. Quanto maior a área superficial, maior número desses locais ativos e mais intensamente a reação se processava, caracterizando dessa maneira a lei logarítmica. Entretanto, à medida que se formava a camada do complexo, outros processos controlavam a reação, determinando assim a passagem gradativa para uma velocidade de reação governada por uma lei parabólica.

Uma tentativa de explicação do mecanismo de reação, foi então feita por MASSOTH e HENSEL JR. [62] dividindo-o em cinco etapas, a saber, (1) a reação do hexafluoreto de urânio na superfície sólida do fluoreto de sódio; (2) a adsorção do hexafluoreto de urânio na camada de complexo de adição formado; (3) o crescimento dessa camada; (4) a difusão de hexafluoreto de urânio gasoso através da camada; e (5) a reação química do hexafluoreto de urânio com o fluoreto de sódio na interface do complexo e o fluoreto de sódio não reagido.

Mediante estudos de troca isotópica com fluoreto de sódio marcado Na^{18}F , em 1958, ADAMS et al. [1] admitiram a possibilidade de existir mais de um complexo entre o hexafluoreto de urânio e o fluoreto de sódio, suspeitando portanto da

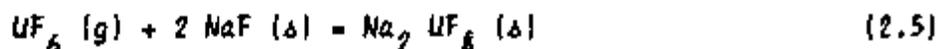
ocorrência de um único composto de adição de forma Na_3UF_9 . A confirmação é realizada, mais tarde, por SHEFT *et al.* [82] em trabalho publicado em 1961, também envolvendo o uso de ^{18}F como elemento químico traçador. Esses autores conseguiram calcular com maior precisão, o número de moles de hexafluoreto de urânio retido na formação do complexo, concluindo pela existência do composto $Na_2 UF_8$ com fórmula correspondente a $UF_6 \cdot 2NaF$.

Dos isótopos radioativos do fluor, somente o ^{18}F tem uma meia vida suficientemente longa, 112 minutos, que permite seu emprego como traçador. Pastilhas de fluoreto de sódio sendo irradiadas por neutrons rápidos num ciclotron, produzem $Na^{18}F$ através da reação nuclear $^{19}F(n, 2n)^{18}F$. O isótopo ^{18}F ao decair, entretanto, emite radiação capaz de ser detectada, o que levou esses pesquisadores a reagir o hexafluoreto de urânio a uma determinada temperatura, com o fluoreto de sódio marcado recém produzido. A ocorrência da reação de adição de hexafluoreto de urânio pela pastilha sólida de fluoreto de sódio era constatada, então, pela existência ou não de troca isotópica.

Em temperaturas próximas da ambiente, os resultados desses experimentos demonstraram que se processava uma grande troca isotópica entre os átomos de fluor do hexafluoreto de urânio com o do fluoreto de sódio, de maneira que o hexafluoreto de urânio recuperado depois da reação de adição, apresentava uma radiação equivalente à formação de um composto tipo $Na_2 UF_8$. Por outro lado, quando hexafluoreto de urânio gasoso quente passava num leito quente de fluoreto de sódio marcado, nenhuma troca isotópica significativa era observada, justamente em temperaturas altas em que o complexo sólido tinha uma pressão de dissociação elevada.

Além da ocorrência do composto $Na_2 UF_8$, com um procedimento completamente diverso, em 1962, MALM *et al.* [60] demonstraram também a formação do complexo $Na UF_7$. Obtiveram esse composto ao reagirem hexafluoreto de urânio com fluoreto de sódio, ambos dissolvidos num meio líquido inerte, como a substância fluorcarbonica $C_7 F_{16}$. Acreditaram que as errôneas identificações do complexo $Na_3 UF_9$ provavelmente foram devidas à reação incompleta do hexafluoreto de urânio gasoso com o fluoreto de sódio sólido. Resultados análogos conseguiram com o fluoreto de potássio na obtenção de $K UF_7$ e $K_2 UF_8$, tendo em vista que prepararam o fluoreto de potássio pela decomposição do difluoreto de potássio $K HF_2$, tornando o pó finamente dividido e reativo. O fluoreto de potássio quando não preparado nessas condições dificilmente reage com o hexafluoreto de urânio, conforme constatado por SHEFT *et al.* [82] em estudos de troca isotópica com $K^{18}F$.

Trabalhos posteriores de KATZ [49] permitiram um estudo mais completo da reação entre o fluoreto de sódio sólido e o hexafluoreto de urânio gasoso, assim como da interação nesse complexo do fluoreto de hidrogênio gasoso quando presente, postulando inclusive a existência de um novo composto ternário de adição do tipo $UF_6 \cdot 2NaF \cdot HF$ obtido sob determinadas condições de pressão e temperatura. Concluiu definitivamente pela formação do complexo $Na_2 UF_8$, através da reação



atribuindo o êxito de sua preparação, a um pré-tratamento que realizou com o fluoreto de sódio, para um aumento da área superficial [.54]. Tal processo compreendia a adição de fluoreto de hidrogênio em excesso a 50°C no fluoreto de sódio para produzir o complexo do tipo $NaF \cdot 4HF$, e depois retirando-o por aquecimento e bombeamento. Com isso conseguiu ampliar a área superficial de 1000 para 7000 $m^2 \cdot kg^{-1}$. Acreditava também que a fraca reação notada com pós de pouca área superficial se devia à formação de uma espessa película de complexo na parte externa da partícula, o que limitava a velocidade de adsorção.

É necessário destacar que, a maioria das pesquisas envolvendo a adsorção em fluoretos, principalmente os alcalinos, tinham como finalidade a imediata utilização desses conhecimentos na purificação de hexafluoreto de urânio oriundo da aplicação do método da volatilização de fluoretos. Em 1963, por exemplo, McNEESE [.65] realiza um estudo experimental sobre a adsorção de hexafluoreto de urânio em fluoreto de sódio no intervalo de 29 a 100°C, apresentando inclusive uma análise matemática relativa ao processo de sua remoção de um fluxo gasoso. Acreditava que a formação do complexo $Na_2 UF_6$ se desenvolvia por meio de um mecanismo composto de cinco etapas bastante definidas:

- (1) transferência de hexafluoreto de urânio através da mistura gasosa ím-pura, contendo gases inertes e fluoretos voláteis, até a superfície externa da pastilha de fluoreto de sódio;
- (2) transferência do hexafluoreto de urânio da superfície externa da pastilha para o interior da mesma, por difusão pelos poros existentes;
- (3) adsorção do hexafluoreto de urânio na superfície interna da pastilha, de modo a formar uma camada sólida e aderente de complexo entre o hexafluoreto de urânio gasoso e o fluoreto de sódio sólido;
- (4) difusão do hexafluoreto de urânio adsorvido ou gasoso, da superfície interna da pastilha, através da camada complexada, até a região de fluoreto de sódio puro;
- (5) reação do hexafluoreto de urânio com o fluoreto de sódio abaixo da camada do complexo $Na_2 UF_6$.

A etapa (3) compreende a associação de dois fenômenos, dos quais o primeiro é uma adsorção física, onde o gás é retido na superfície sólida por forças fracas, comparáveis às de Van der Waals, e a quantidade de calor despreendida é aproximadamente a entalpia de vaporização, que para o hexafluoreto de urânio está compreendida entre 20 a 40 kJ por mol de material adsorvido. O segundo fenômeno é uma adsorção química ou ativada, mais semelhante a uma reação química do que a uma condensação ou dessublimação, em que as forças de ligação entre o gás e o sólido são normalmente fortes, com grande despreendimento de energia, na ordem de centenas de

kJ.mol^{-1} . Enquanto a adsorção física ocorre quase que instantaneamente, a química se dá lentamente para formar o complexo entre o hexafluoreto de urânio e o fluoreto de sódio.

Os resultados desses estudos comprovaram que a capacidade efetiva de retenção de hexafluoreto de urânio era inversamente proporcional à temperatura. Assim também mostraram que, dependendo da concentração de hexafluoreto de urânio e das condições de temperatura e pressão, a velocidade de reação poderia ser controlada pela etapa (1) de transferência do hexafluoreto de urânio através da película da mistura gasosa estagnada em torno da pastilha, etapa (2) de transferência do hexafluoreto de urânio através dos poros da pastilha, e etapa (4) da difusão através da camada já formada do composto Na_2UF_8 que cobre o fluoreto de sódio não reagido no interior da pastilha.

Nessas duas últimas etapas determinantes da velocidade de reação, (2) e (4), o hexafluoreto de urânio se difunde não somente através dos poros, como também através das fissuras que aparecem na pastilha e na camada complexante. Isto levou KATZ [51] a recomendar uma prévia adsorção de fluoreto de hidrogênio nas pastilhas, tratamento esse que poderia gerar, quando realizado sob rigoroso controle, uma série de vantagens, por permitir um aumento considerável da área superficial e, conseqüentemente, uma maior saturação do fluoreto adsorvente. Todavia, se esta operação fosse feita de maneira inadequada, resultaria num decréscimo significativo do tamanho inicial das partículas que formam a pastilha, provocando assim sua completa desintegração.

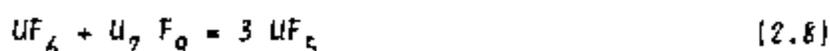
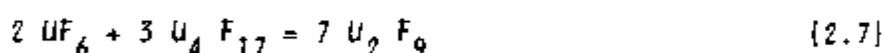
Atualmente, o uso de fluoreto de sódio é realizado em larga escala, com a remoção de hexafluoreto de urânio de gases efluentes de sua produção ou do processo da volatilização de fluoretos, fazendo-se escoar a mistura gasosa através de um leito fluidizado operando até 100°C . O fluoreto de sódio, uma vez saturado com o hexafluoreto de urânio retido, recebe então um fluxo de fluor a 400°C . O hexafluoreto de urânio é desorvido e encaminhado a um segundo leito de fluoreto de sódio a 400°C . Nessas condições, grande parte dos produtos de fissão é retida, mas não o hexafluoreto de urânio que, como produto final, é coletado em armadilhas criogênicas a -60°C [47].

Simultaneamente aos estudos efetuados com a adsorção de hexafluoreto pelos fluoretos alcalinos, as pesquisas envolviam cada vez mais outros tipos de materiais adsorventes naturais e sintéticos [76]. O próprio tetrafluoreto de urânio, principal matéria prima na fabricação do hexafluoreto de urânio, é utilizado como adsorvedor [7]. Misturas gasosas contendo às vezes mais de 2000 ppm de hexafluoreto de urânio, são então encaminhadas para um reator de leito fluidizado com tetrafluoreto de urânio sólido e numa granulometria conveniente, obtendo-se uma redução desse teor para menos de 10 ppm [].

Experimento de MAYO *et al.* [63] realizados até 1956 e envolvendo ensaios com os óxidos de urânio UO_3 e U_3O_8 e o tetrafluoreto de urânio na presença de ar e fluor, permitem concluir que dentre eles de tetrafluoreto é o melhor, em

equipamento operado a cerca de 200°C. Com o aprimoramento da técnica de fluidização, e em fluxos gasosos contendo de 100 a 4000 ppm de hexafluoreto de urânio, GOLLIER *et al.* [35] conseguem reter quase a totalidade desse material, na presença de 2 a 3% de fluor.

A adsorção realiza-se, segundo POWELL *et al.* [73], através da formação de compostos intermediários de baixa volatilidade, como o U_4F_{17} , U_2F_9 e UF_5 , por meio das reações



os quais ficam incorporados às partículas sólidas. Entretanto, SMILEY *et al.* [86] observaram que, apesar dos efeitos do fluoreto de hidrogênio não serem significativos, a presença de fluor vai reduzindo aos poucos a capacidade de retenção do tetrafluoreto de urânio. Estudos numa instalação piloto, permitiram que LITTLEFIELD *et al.* [56] em 1959, estabelecessem que o intervalo de operação para o processo seria de 65 a 260°C, recomendando não ultrapassar 288°C, quando decresce a eficiência da adsorção.

O tetrafluoreto de urânio uma vez saturado com os fluoretos intermediários, pode retornar à fluoração para ser completamente convertido a hexafluoreto de urânio. Isto é feito numa instalação de produção de hexafluoreto de urânio. Quando, contudo, não se dispõem de grandes quantidades de tetrafluoreto de urânio, POWELL *et al.* [74] sugere a regeneração do leito com hidrogênio aquecido a 200°C. Alertam, porém, que trata-se de um processo anti-econômico, pois todo o hexafluoreto de urânio coletado é então reconvertido a tetrafluoreto de urânio.

Outros materiais foram ensaiados para eventualmente substituírem o tetrafluoreto de urânio e o fluoreto de sódio. O uso de armadilhas químicas com leito fixo ou móvel, para a remoção de pequenas quantidades de hexafluoreto de urânio, aparentemente é sempre vantajoso, pois envolve baixos custos de instalação e operação. A recuperação do urânio, todavia, pode ser onerosa. A possibilidade do emprego de outros fluoretos, então, deve ser analisada atentamente sob esse aspecto. O fluoreto de cálcio, por exemplo, simples de ser obtido, normalmente por fluoração do sulfato de cálcio produzindo pastilhas com elevada área superficial, consegue coletar quantitativamente o hexafluoreto de urânio. Entretanto, sua capacidade de retenção decresce consideravelmente na presença de fluoreto de hidrogênio, quase sempre arrastado na corrente gasosa. O fluoreto de cálcio é um excelente adsorvente de fluoreto de hidrogênio, sendo inclusive frequentemente empregado para a sua remoção na

purificação de fluor recém produzido [21].

A necessidade da reutilização do urânio contido no elemento combustível irradiado tem proporcionado um desenvolvimento tecnológico acentuado ao método da adsorção seletiva. Os trabalhos publicados normalmente demonstram uma preocupação crescente do uso de adsorventes específicos, em escala industrial, para a remoção de elementos químicos produzidos pela fissão no reator nuclear. Os objetivos pretendidos sempre estão relacionados, ou com a redução quantitativa dessas impurezas para o atendimento das severas especificações que controlam o hexafluoreto de urânio assim obtido, ou com a separação de algum determinado produto de fissão em particular.

A maioria desses produtos de fissão, tais como o césio, o estrôncio e as terras raras, formam fluoretos não voláteis. Entretanto, a fluoração do combustível nuclear na forma de óxido, leva à formação também de muitos oxifluoretos voláteis. Felizmente, os elementos químicos que formam oxifluoretos voláteis são também praticamente os mesmos que produzem fluoretos voláteis. Um pré-tratamento do combustível nuclear irradiado com hidrogênio e fluoreto de hidrogênio, já elimina grande parte de contaminantes, na forma de hidretos e fluoretos voláteis. A purificação de hexafluoreto de urânio deve, portanto, se deter nos elementos químicos remanescentes.

Alguns fluoretos permitem uma adsorção bastante ampla de impurezas. É o caso do fluoreto de sódio que em temperaturas na ordem de 100°C , como já foi visto, além do hexafluoreto de urânio, retém grande quantidade de fluoretos voláteis, entre os quais são totalmente adsorvidos os hexafluoretos de neptúnio e plutônio, e o pentafluoreto de nióbio. Nessa temperatura não são adsorvidos o hexafluoreto de telúrio e o heptafluoreto de iodo, e são parcialmente adsorvidos os hexafluoretos de molibdênio e tecnécio [11].

Ao se elevar a temperatura da armadilha química para 400°C , o hexafluoreto de urânio é regenerado, sendo acompanhado somente pelos hexafluoretos de neptúnio, tecnécio e molibdênio. Ficam irreversivelmente adsorvidos ou simplesmente filtrados no fluoreto de sódio, os pentafluoretos de nióbio e rutênio, o hexafluoreto de plutônio, o qual é muito instável e se decompõem em PuF_4 e PuF_3 , os fluoretos de cromo (IV) e (V), de césio, de estrôncio e todos os fluoretos de terras raras [47]. Pode-se com isso observar que o fluoreto de sódio é um excelente meio para a obtenção de importantes elementos químicos, como o neptúnio, o tecnécio e o molibdênio.

O fluoreto de magnésio é outro tipo de composto que possui, à semelhança do fluoreto de sódio, uma extensa faixa de utilização. Apesar de não apresentar uma grande retenção de hexafluoreto de urânio, uma vez que a ação do hexafluoreto sobre o fluoreto de magnésio se limita à uma adsorção física, BRATER *et al.* [12] relatam inúmeros ensaios de adsorção com fluoreto de magnésio e outros fluoretos. O prosseguimento desses trabalhos indicam que pastilhas de fluoreto de magnésio a cerca de 1200°C podem seletivamente remover quantidades significativas dos pentafluoretos de nióbio, de antimônio, de tântalo e tetrafluoreto de titânio.

Os trabalhos de COLLIER *et al.* [36], que tinham por objetivo a recuperação de tecnécio a partir de gases efluentes da produção de hexafluoreto de urânio, obtido da fluoretação de combustível nuclear irradiado, também concluem ser o fluoreto de magnésio ideal para retê-lo, aperando-se a armadilha química em torno de 93°C. Entretanto, nessa temperatura, ocorre alguma adsorção de hexafluoreto de urânio. Como o urânio pode apresentar um grau de enriquecimento elevado, sua máxima recuperação é essencial, levando KATZ [50] a sugerir que a desorção do hexafluoreto de urânio fosse realizada a 350°C. A remoção do tecnécio seria então completamente realizada por uma solução de ácido nítrico, ou água, simplesmente, a cerca de 100°C. As pastilhas de fluoreto de magnésio, depois de secas com nitrogênio e fluor, poderiam retornar a absorver tecnécio, sem perda apreciável de suas propriedades físico-químicas.

Por outro lado, outros fluoretos, ou misturas deles, foram experimentados sendo que alguns demonstram ser altamente específicos para a retenção de determinadas impurezas do hexafluoreto de urânio. STEPHENSON e PASHLEY [90] apresentam estudos pormenorizados sobre compostos adsorventes, tendo em vista a redução dos teores de certos elementos químicos, como o nióbio, o rutênio, o antimônio, tântalo e o titânio, cujo limite máximo permitido pelas especificações internacionais é de 1 ppm, referente à quantidade total de urânio. Concluíram que a cerca de 120°C, o fluoreto de alumínio, a criolita e o fluorsilicato de sódio, reduzem a concentração de pentafluoreto de nióbio, de mais de 50 ppm para menos que 1 ppm, constituindo portanto, essa mistura de adsorventes, uma opção para substituir o fluoreto de magnésio a 120°C. Esses adsorventes conseguem também atender as especificações no que se refere aos pentafluoretos de tântalo e de antimônio, pois eles se comportam de maneira muito similar ao pentafluoreto de nióbio.

Já com o pentafluoreto de rutênio, somente a criolita e o fluorsilicato de sódio, em torno de 120°C, podem remover seletivamente melhor que o fluoreto de sódio a cerca de 340°C, e que a concentração final de 1 ppm pode ser desse modo alcançada. Com o tetrafluoreto de titânio, entretanto, não conseguem materiais óptimos que substituam o fluoreto de magnésio.

Uma preocupação constante relacionada ao processo da adsorção seletiva é a fabricação do leito, seja móvel ou fixo. Os estudos dos materiais adsorventes demonstram a necessidade de ter-se pastilhas fabricadas dentro de critérios rígidos de qualidade, evidenciando que sua estrutura física é decisiva na determinação das qualidades de adsorção de um dado material. Consequentemente, fatores envolvidos com a metalurgia do pó, quer durante as etapas de pré-tratamento como nas de secagem e sinterização, são fundamentais para o uso e avaliação do produto final. Diversos trabalhos nesse campo descrevem, por exemplo, os procedimentos utilizados para a obtenção de pastilhas com áreas superficiais elevadas. Para o fluoreto de sódio, STEPHENSON *et al.* [89] preconizam um aquecimento do difluoreto de sódio NaHF_2 , em nitrogênio a 538°C ao longo de cerca de cinco horas. Já o fluoreto de magnésio dis

pensa maiores cuidados com a secagem, pois é praticamente insolúvel em água, e mesmo assim pode apresentar área superficial superior a $100\ 000\ \text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ [47].

Finalmente, e de um modo bastante amplo, pode-se afirmar como vantajosa a aplicação do método da adsorção seletiva, seja em escala de laboratório, seja industrialmente, quando se tem hexafluoreto de urânio apresentando pequenas quantidades de determinadas impurezas, ou quando o próprio hexafluoreto encontra-se em teores relativamente baixos numa mistura gasosa, e se dispõem de materiais adsorventes adequados e específicos. Nesse caso, a economia e a simplicidade do processo torna-o preferível sobre os demais.

2.3 - Sublimação em Vácuo

Um dos métodos mais empregados para a purificação de hexafluoreto de urânio, principalmente em experimentos de laboratório, é sem dúvida alguma o da sublimação em vácuo. Trata-se de um processo simples, adequado para o trabalho com pequenas quantidades de material, e não necessita de uma aparelhagem muito elaborada para a sua execução.

Considerando que o hexafluoreto de urânio apresenta seu ponto triplo na pressão de $151,65\text{kPa}$ e temperatura de $64,05^\circ\text{C}$, as únicas transformações de estado físico possíveis em temperaturas inferiores, e independentes da pressão total do sistema, são: a sublimação, que é a vaporização do sólido sem a passagem pela fase líquida intermediária, e a dessublimação, que é a operação inversa. Como a pressão de vapor do equilíbrio sólido-gás em temperaturas ambientes já assume valores inferiores à pressão atmosférica, compreendidas entre 100 a 200 Torr, todas as atividades envolvendo mudanças de fase nessas condições são realizadas em vácuo, resultando desse fato a denominação do método.

As impurezas voláteis, por outro lado, apresentam normalmente, pressões de vapor superiores, quando comparadas às do hexafluoreto de urânio na mesma temperatura. À medida que a temperatura é reduzida, essas diferenças mais se acentuam, fazendo com que a fase vapor apresente uma concentração de contaminantes leves maior que as fases condensadas. Com isso, retirando-se desse sistema continuamente a fase gasosa, obriga-se o equilíbrio a deslocar-se no sentido de que os componentes mais voláteis sejam preferencialmente sublimados. O material residual no estado sólido vai, portanto, sendo progressivamente concentrado em seu componente menos volátil, o hexafluoreto de urânio. Esse é o princípio básico em que se fundamenta o método da purificação pela sublimação em vácuo.

Todavia, pode-se melhorar a eficiência do processo, realizando-se a purificação em duas etapas. Inicialmente procede-se a sublimação de material impuro, pelo aquecimento do reservatório que o contém. Em seguida, encaminha-se o fluxo gasoso vaporizado para um segundo recipiente, resfriado em temperatura controlada. Nele ocorre a dessublimação ou cristalização, ou mesmo condensação fracionada, porém pre

ferencialmente se dá a dessublimação do hexafluoreto de urânio, já que sua pressão de vapor é, via de regra, menor do que as impurezas voláteis que o acompanham.

O intervalo de temperaturas conveniente para trabalhar-se no reservatório frio destinado à dessublimação, vai desde 0°C , com um banho de gelo e água, até -83°C , temperatura em que o fluoreto de hidrogênio, sua principal impureza, se solidifica. A temperatura usual corresponde a cerca de $-78,5^{\circ}\text{C}$, e é obtida com o emprego de misturas de dióxido de carbono sólido com metanol, acetona ou mesmo tricloroetileno. Nesta temperatura, o fluoreto de hidrogênio se condensa, porém a sua pressão de vapor na fase líquida é muito maior do que a dos cristais de hexafluoreto de urânio, na ordem de 10^{-3} Torr. Se a dessublimação for feita então, mediante o acompanhamento de um bombeamento constante da fase vapor, ocorrerá certamente uma perda de hexafluoreto de urânio, mas em contrapartida a velocidade de purificação aumentará apreciavelmente.

Com a presença de impurezas em quantidades significativas, um estudo mais detalhado, contudo, deve ser feito, levando-se em consideração o equilíbrio de fases da mistura. No caso particular do sistema binário $\text{UF}_6\text{-HF}$, BERNHARDT *et al.* [8] baseados nos trabalhos de JARRY *et al.* [46], demonstraram que a concentração de fluoreto de hidrogênio retida em temperaturas em torno de $-78,5^{\circ}\text{C}$ é muito pequena, tornando o processo da sublimação em vácuo adequado para a purificação de hexafluoreto de urânio.

Para a eliminação completa dos contaminantes leves, inclusive do fluoreto de hidrogênio ocluso nos cristais de hexafluoreto de urânio, essas operações de sublimação e dessublimação devem ser repetidas diversas vezes, tanto o quanto necessário para se obter um material de alta pureza.

O conhecimento de processo de purificação de hexafluoreto de urânio por sublimação em vácuo, data da segunda Guerra Mundial (1939 - 1945) quando nos Estados Unidos da América se decidiu, dentro do Projeto Manhattan, realizar o enriquecimento isotópico do urânio em larga escala, usando aquele componente como gás de processo. Nesse sentido, em 1940, GROSSE [38] já purificava hexafluoreto de urânio, eliminando fluoreto de hidrogênio através do bombeamento do reservatório contendo a mistura impura, submetido a constante agitação mecânica e refrigeração a $-78,5^{\circ}\text{C}$, por meio de um banho criogênico de gelo-seco e acetona. Após três horas de evacuação, obtinha cristais incolores de hexafluoreto de urânio, contendo apenas pequena quantidade de fluoreto de hidrogênio. Observava também que cerca de 0,1% de urânio total era arrastado junto com o fluoreto de hidrogênio, evidenciando que a sublimação em vácuo é um processo que sempre admite perdas de material, se bem que mínimas.

Conforme já visto, nesta mesma época, GROSSE desenvolvia uma técnica de purificação de hexafluoreto de urânio que consistia na adsorção do fluoreto de hidrogênio em fluoreto de potássio [38]. Unindo esses dois procedimentos, ele conseguiu realizar inúmeros experimentos com hexafluoreto de urânio em instalações de vi

dro. Tal associação de métodos permitiu também, que inúmeros pesquisadores trabalhassem com hexafluoreto de urânio em frascos e equipamentos de vidro.

Durante essa época, e ainda dentro da vigência do Projeto Manhattan, muitas importantes propriedades moleculares, ópticas, termodinâmicas e de transporte do hexafluoreto de urânio, foram então determinadas com material purificado, quer unicamente pelo método da sublimação em vácuo, quer associando-o à adsorção em fluoreto de potássio.

Em quase todos os casos, a qualidade do produto final obtido influenciava diretamente na sensibilidade e exatidão das medições. Em 1942, por exemplo, BRICKWEDDE *et al.* [13] determinam o ponto triplo do hexafluoreto de urânio como sendo a $64,052^{\circ}\text{C}$, assim também os calores específicos molares, as entalpias e entropias no intervalo de -259 a 97°C , purificando-o por sublimação em vácuo associada com a adsorção em fluoreto de potássio. Com a mesma técnica, HOGE e WECHSLER [42] determinaram a densidade do hexafluoreto de urânio líquido, desde o ponto triplo até $162,59^{\circ}\text{C}$. Admitiam, contudo, uma margem de incerteza nas suas medidas devido a presença de impurezas no material. O hexafluoreto de urânio, sublimado de reservatórios metálicos e dessublimados em frascos de vidro previamente evacuados, quando líquido apresentava cor alaranjada, segundo eles, provavelmente pela presença de algum complexo do tipo $(\text{KF})_x \cdot (\text{HF})_y \cdot (\text{UF}_6)_z$.

Em 1948, é publicado o trabalho de WEINSTOCK e CRIST [94] sobre a determinação da pressão de vapor do hexafluoreto de urânio, no intervalo de 0 a 85°C , através de experimentos realizados em aparelhagem totalmente metálica. Encontraram esses autores, para a pressão de vapor no ponto triplo o valor de 1133 ± 7 Torr e para a temperatura do ponto de sublimação, o valor de $56,5^{\circ}\text{C}$. Purificaram o hexafluoreto de urânio pelo método da sublimação em vácuo com refrigeração a $-78,5^{\circ}\text{C}$ e adsorção em fluoreto de potássio, porém, tiveram o cuidado, no sentido de minimizar as perdas de hexafluoreto de urânio pelo bombeamento constante, de recolherem os gases não condensáveis. Esses gases eram então aquecidos até a temperatura ambiente e resfriados a 0°C , e só depois eliminados pelo sistema de vácuo.

A determinação das entalpias de vaporização do hexafluoreto de urânio, realizada por MASI [61] em 1949, com medições feitas no intervalo de temperaturas de 4 a 90°C , permitiram que os resultados fossem expressos por equações de pressão de vapor e uma equação de estado para o vapor saturado. As amostras de hexafluoreto de urânio utilizadas, contudo, eram purificadas somente por sucessivas sublimações e dessublimações, em frascos de vidro conectados em série e submetidos a constante bombeamento. Assim também, em 1950 é publicado trabalho de KIGOSHI [53], o qual conseguiu determinar, por volta de 1945, a viscosidade do hexafluoreto de urânio gasoso, obtido a partir da reação do carbeto de urânio UC_2 com fluor, e purificado repetidas vezes, pela sublimação seguida da operação inversa e retirada da fase gasosa residual, até a obtenção de cristais incolores.

Por esses exemplos, é possível observar-se que a comunidade científica es

tava dividida entre a purificação de hexafluoreto de urânio para a realização de seus experimentos de laboratórios. Uns optavam somente pela sublimação em vácuo, outros por sua associação com o fluoreto de potássio. Em 1948, entretanto, AMPHLETT *et al.* [3] apresentam importante trabalho que reforça os procedimentos de GROSSE, através da determinação de várias propriedades físicas do hexafluoreto de urânio, demonstrando claramente a possibilidade de manuseá-lo em aparelhagens de vidro. De uma maneira bastante metódica, apresenta os seguintes cuidados básicos que devem ser tomados: (1) a necessidade de pré-evacuação das linhas e frascos até a obtenção de um vácuo final de 10^{-5} Torr, (2) realização da dessublimação do hexafluoreto de urânio numa armadilha contendo fluoreto de potássio, previamente seco, e refrigerada com ar líquido, (3) manutenção do sistema em constante bombeamento durante vários dias até total eliminação do fluoreto de hidrogênio, o que era percebido quando os cristais de hexafluoreto de urânio continuavam incolores sem arraste da fase gasosa, e não mais se decompunham com a formação de fluoreto de uranila amarelo, e (4) após a remoção de todo o fluoreto de hidrogênio, transferência de somente o hexafluoreto de urânio para um segundo frasco refrigerado com gelo-seco e álcool, podendo-se então trabalhar nas tubulações de vidro com o hexafluoreto.

Esse processo de purificação recebe uma divulgação ainda maior, em 1951, com a obra de KATZ e RABINOWITCH [52], que recomendam, contudo, iniciar a purificação pela sublimação em temperatura ambiente e dessublimação a -80°C , com constante bombeamento da fase gasosa. O uso do fluoreto de potássio seria feita somente depois que a mistura impura apresentasse menos que 2% de fluoreto de hidrogênio. Entretanto, uma série de problemas começou a surgir quando medidas mais sensíveis e em equipamentos mais precisos, foram realizados com hexafluoreto purificado por esse método associado.

Em 1948, por exemplo, BIGELEISEN *et al.* [9] purificaram hexafluoreto de urânio, misturando-o no estado líquido com fluoreto de potássio fundido. As amostras eram preparadas em frascos de vidro pré-evacuado e encaminhadas, por sublimação, para análise em espectrometria Raman e infravermelha, no sentido de permitir o estudo do espectro vibracional e das propriedades termodinâmicas do hexafluoreto de urânio gasoso. Obtinham excessiva decomposição do material assim produzido, quando submetido a exposição das fontes dos espectrógrafos.

Já em 1952, BURKE *et al.* [16], para os mesmos tipos de análises, apesar de purificarem o hexafluoreto de urânio somente por dessublimação em vácuo, evitaram possíveis reações em cadeia com os silicatos do vidro, conforme reações (2.2) e (2.3) já vistas, pelo uso de tubos plásticos de fluorotene. Todavia, também falharam em suas medidas, tendo em vista as imperfeições mecânicas desse material, que chegava até a romper-se face às elevadas temperaturas e pressões necessárias para manter o hexafluoreto de urânio em fase líquida.

Em trabalho publicado em 1956, CLAASSEN *et al.* [20] revelam que ao complementarem determinações do espectro Raman do hexafluoreto de urânio, obtiveram re-

sultados bem mais coerentes aos até então divulgados, justamente por terem adotado somente a purificação por sublimação em vácuo. O preparo das amostras era ainda realizada em tubos de análise confeccionados com vidro, porém, com uma rigorosa purificação conseguiam impedir a ocorrência de decomposição do hexafluoreto de urânio.

A adoção desse único procedimento para a purificação de hexafluoreto de urânio em laboratório, desde que efetuado várias vezes até total eliminação do fluoreto de hidrogênio, ficou ainda mais caracterizado como um importante método, quando essa mesma equipe de pesquisadores, orientada por WEINSTOCK e MALM [95] obteve excelente resultado na purificação do hexafluoreto de plutônio. Como esse fluoreto possui estrutura molecular e cristalina semelhante ao hexafluoreto de urânio, possuindo inclusive uma volatilidade extremamente análoga, a partir de então, diversos experimentos de precisão, envolvendo o hexafluoreto de urânio, indicavam como referência a metodologia de WEINSTOCK e MALM.

Com finalidades práticas, a saber, o enriquecimento isotópico e urânio, GROTH *et al.* [39] também realizaram a purificação do hexafluoreto de urânio por meio da sublimação em vácuo. Nesse caso, a pureza do material sublimado era determinada pela medida da pressão de vapor a 0°C , tendo em vista que a presença da principal impureza, o fluoreto de hidrogênio aumenta consideravelmente a pressão de vapor do hexafluoreto. Na temperatura de 0°C , a pressão de vapor do hexafluoreto de urânio puro, de acordo com as determinações precisas feitas por OLIVER *et al.* [68] é igual a 17,57 Torr, ocorrendo então um aumento de pressão de 12,00 Torr quando o hexafluoreto de urânio apresenta 1% de fluoreto de hidrogênio como impureza. Com auxílio da instalação de sublimação em vácuo do laboratório, descrito por GROTH e colaboradores, foi então possível, através de duas sublimações sucessivas, purificar um produto impuro, que a 0°C apresentava uma pressão de vapor de 40 Torr, de modo a obter um produto final puro cuja pressão de vapor a 0°C era igual ao valor obtido por OLIVER, MILTON e CRISARD. Do mesmo modo, a purificação do hexafluoreto de urânio por sublimação em vácuo foi efetuada, em 1965, por JORDAN [48] com finalidades idênticas num sistema especialmente construído para realizar essa operação em escala de laboratório. Nesse caso, partindo de um material relativamente puro com pressão de vapor igual a 21 Torr a 0°C , foi obtida em duas bateladas num tempo de sublimação de 7h 30min, uma quantidade de material puro igual a 2,429 kg que apresentou uma pressão de vapor de 17,9 Torr.

Assim, abandonando totalmente o processo de purificação associado, da sublimação em vácuo com a adsorção em fluoreto de potássio, praticamente a situação se mantém até os dias atuais. Mesmo com a evolução dos outros dois métodos de purificação, a destilação e a adsorção, o processo da sublimação em vácuo é ainda preferido sobre os demais, principalmente a nível de laboratório, quando pequenas quantidades de hexafluoreto de urânio estão envolvidas.

Se bem que ultimamente os trabalhos com hexafluoreto de urânio não mais costumam apresentar o processo de purificação adotado, os poucos que o divulgam, na

sua grande maioria citam a sublimação em vácuo como método empregado.

2.4 - Destilação Sob Pressão

A destilação é o método mais utilizado pela indústria química na separação de misturas, se bem que seu desenvolvimento inicial estava diretamente vinculado com a pesquisa e obtenção de materiais orgânicos, possui relevante papel em diversas etapas de ciclo do combustível nuclear, em particular, na purificação de hexafluoreto de urânio.

O método se caracteriza, fundamentalmente, por estabelecer condições para que as fases líquida e vapor de uma mistura impura entrem em contacto direto, no sentido da obtenção, para um determinado componente, do maior gradiente de concentração possível entre essas duas fases, e com isso permitindo sua separação. Para tanto uma instalação de destilação compreende normalmente o uso de três componentes básicos, a saber, um refulvador para gerar vapor, um condensador que produz o fluxo líquido, e um dispositivo intermediário para provocar a interação dessas duas fases. Esse último equipamento, especificamente para a destilação de hexafluoreto de urânio, pode ser uma coluna de pratos perfurados, de borbulhadores ou de enchimento. Colunas de pratos se justificam para grandes quantidades de materiais em processamento contínuo e onde não se tem modificações acentuadas na composição dos seus constituintes. Por outro lado, colunas de enchimento também podem ser usadas continuamente, mas são mais aplicadas para processos em batelada, seja em instalações de laboratório, ou até industriais.

É frequente, contudo, encontrar-se na literatura envolvendo a purificação de materiais inorgânicos como o hexafluoreto de urânio, que sublimam em temperaturas em torno da ambiente, o emprego generalizado do termo destilação, referindo-se ora ao método da sublimação em vácuo, ora a destilação sob pressão. Obviamente são dois processos distintos, que se fundamentam em condições de equilíbrio de fases diferentes. Na sublimação, como já foi visto, trabalha-se em regiões abaixo do ponto triplo do hexafluoreto de urânio, em que existe o equilíbrio de fases sólido-vapor. O sistema apresenta-se normalmente em pressões inferiores a 200 Torr e temperaturas que variam da ambiente até criogênicas. Na destilação, ao contrário, aumenta-se a temperatura e a pressão do sistema de modo a permitir sua operação acima do ponto triplo. Dessa maneira, garante-se que o hexafluoreto de urânio se mantém totalmente liquefeito, e que o processo de separação de impurezas se realiza num equilíbrio de fases líquido-vapor.

Desde que seja estabelecida uma série de critérios de segurança no projeto da instalação de destilação de hexafluoreto de urânio, os riscos de eventuais acidentes podem ser minimizados. Com uma correta especificação de materiais para fazer frente às altas pressões e temperaturas, assim como à forte corrosividade da mistura fluorídrica, pode-se tornar o método da destilação sob pressão certamente o mais eficaz na separação de grandes quantidades de componentes contaminantes do he

xafluoreto de urânio.

O uso da destilação, entretanto, obrigatoriamente deve ser precedido de uma análise dos componentes presentes na mistura. Alguns compostos químicos possuem volatilidades muito semelhantes ao hexafluoreto de urânio formando soluções de difícil separação. Nesse caso, a utilização de um outro processo de purificação pode ser mais eficiente. O estudo do método da adsorção seletiva apresentou diversos exemplos, principalmente quando tem-se a necessidade da maior eliminação possível de determinados componentes, presentes em teores mínimos.

Outras vezes tem-se substâncias químicas que formam sistemas complexos para uma separação por destilação direta. Esse é o caso do hexafluoreto de urânio com o fluoreto de hidrogênio, sendo também muito comum quando se empregam agentes de fluoração diferentes do fluor. Na conversão do urânio metálico ou de compostos de urânio para a produção do hexafluoreto de urânio, o uso de fluor é válido quando se objetiva atender grandes produções. Em pequenas operações, entretanto, a utilização de compostos inter-halogenados de fluor surge como uma opção vantajosa, pois eles possuem um alto poder de fluoração em pressões e temperaturas moderadas, sendo mais facilmente estocados e transportados que o fluor.

Esses agentes de fluoração apresentam, todavia, um grande inconveniente que se traduz na necessidade de separação do hexafluoreto de urânio produzido, da mistura formada pelos reagentes não totalmente consumidos na reação e, pelos subprodutos formados. É o caso, por exemplo, da constatação realizada por JARRY e DAVIS [44] ao converterem compostos de urânio, principalmente óxidos, para hexafluoreto de urânio através da reação de fluoração com trifluoreto de cloro ClF_3 . Observaram a formação de inúmeras substâncias químicas, entre elas o cloro, o monofluoreto de cloro ClF , o dióxido de cloro ClO_2 , e oxifluoretos variados do tipo $ClCF_n$.

Outro exemplo é o pentafluoreto de bromo, que em sistema binário com o hexafluoreto de urânio possui em seu equilíbrio de fase líquido-vapor, um ponto de máxima pressão em temperatura constante no intervalo de 68 a 80°C, isto é, tem-se nessas condições a formação de uma mistura azeotrópica. Em vista disso, ELLIS e JOHNSON [27] desaconselham a utilização da destilação fracionada como método de separação, mas consideram misturas de hexafluoreto de urânio com trifluoreto de cloro, como ideais para a destilação fracionada, já que não verificaram a formação de nenhum azeótropo em temperaturas compreendidas entre 67 e 84°C, BERNHARDT *et al.* [8] chegam a conclusões semelhantes com a ressalva de que esta destilação seja efetuada numa pressão total superior a 253 kPa, a fim de evitar a formação de depósitos de hexafluoreto de urânio sólido no fundo do refulvador.

Ainda dentro desse enfoque, ELLIS *et al.* [28] apresentam um trabalho sobre a destilação de misturas de fluoretos voláteis, entre eles o hexafluoreto de urânio, trifluoreto de cloro, o fluoreto de hidrogênio, o bromo, o tri e o pentafluoreto de bromo. Analisam com particular atenção o sistema ternário Uf_6-ClF_3-HF e

os sistemas binários formado entre esses compostos. Ao realizarem a destilação com o sistema UF_6-Br_2 , não observaram qualquer separação entre os dois componentes, e atribuíram esse comportamento à proximidade de pontos de vaporização em pressão atmosférica, o hexafluoreto de urânio sublimando em torno de $56,50^\circ C$ e o bromo entrando em ebulição em $58,80^\circ C$. Concluíram novamente, que o hexafluoreto de urânio é completamente separável por destilação fracionada do trifluoreto de cloro, assim como do trifluoreto de bromo. Todavia, notaram a formação de misturas azeotrópicas de ponto de ebulição mínimo com o pentafluoreto de bromo e também com o fluoreto de hidrogênio.

Em especial para o sistema binário $UF_6 - HF$, observaram a ocorrência de miscibilidade parcial na fase líquida até cerca de $101^\circ C$. O estudo desse equilíbrio líquido-vapor feito por JARRY *et al.*, [46] também caracteriza essa zona de imiscibilidade, a qual perdura até a temperatura de $61,2^\circ C$, quando então a fase sólida surge no sistema. A separação completa do fluoreto de hidrogênio do hexafluoreto de urânio, torna-se portanto, impossível de ser realizada somente por destilação fracionada. Ou seja, há necessidade obrigatória do auxílio de algum outro método de separação, para se ter isoladamente fluoreto de hidrogênio e hexafluoreto de urânio.

Além da remoção de compostos mais voláteis do que o hexafluoreto de urânio, a destilação pode ser útil também para a separação de substâncias químicas sólidas ou que apresentam pressões de vapor mais baixas. O conhecimento da volatilidade relativa desses contaminantes pesados é primordial, seja em processamento contínuo como descontínuo. Em especial, numa operação em batelada, o acompanhamento analítico durante a destilação reveste-se de fundamental importância e constitui uma garantia para êxito do processo separativo. Um exemplo claro pode ser observado no trabalho de ALLEN e POWELL [2] sobre a purificação por destilação fracionada de impurezas metálicas não voláteis de hexafluoreto de urânio enriquecido. Esses contaminantes pesados eram indesejáveis para a etapa seguinte da reação de reconversão do hexafluoreto de urânio a tetrafluoreto. Desenvolveram então uma unidade de destilação com coluna de enchimento, de modo a permitir a purificação em batelada, de hexafluoreto de urânio contendo impurezas metálicas da ordem de 350 ppm. O grau de purificação foi determinado pela comparação de análises espectrográficas do hexafluoreto de urânio destilado com o material original que alimentava o refulvador. As bateladas, entretanto, findavam quando quase todo o hexafluoreto de urânio já tinha sido destilado, sendo que em algumas delas chegavam até a esvaziar e secar completamente o refulvador. Ora, tal procedimento permitia com que os fluoretos metálicos possuindo baixa volatilidade, contaminassem o término da operação, de tal modo que seus melhores resultados alcançaram somente a eliminação de até 87% desses contaminantes pesados.

A destilação sob pressão de hexafluoreto de urânio, recebeu um grande impulso no seu desenvolvimento tecnológico quando, no início da década de 1950 foi

aplicada na purificação de concentrados de urânio, culminando em 1959 com a operação de uma usina industrial. Esse processo de purificação, ou refino de urânio, era até então, realizado unicamente através de procedimentos aquosos, principalmente pelo uso da reação do ácido nítrico com o concentrado para a obtenção de uma solução impura de nitrato de uranila $UO_2(NO_3)_2$. Dessa solução eram então eliminadas, pelo método da extração por solventes, as impurezas presentes. Somente depois, com o nitrato de uranila puro, é que procediam-se as conversões sucessivas para trióxido de urânio UO_3 , dióxido UO_2 , tetrafluoreto UF_4 e finalmente hexafluoreto de urânio, ou urânio metálico se necessário. O emprego de técnicas de fluidização associadas à destilação fracionada, surgiu desse modo como uma opção ao refino do urânio pelo processo aquoso. O concentrado sólido de diuranato de amônio impuro era calcinado, tratado com hidrogênio, e em seguida com fluoreto de hidrogênio, de modo a produzir o tetrafluoreto de urânio e com conseqüente eliminação de impurezas na forma de hidretos, fluoretos e oxifluoretos voláteis. Contudo, a maioria das impurezas metálicas restantes, era removida na etapa seguinte de fluoração com fluor. O hexafluoreto de urânio assim produzido, contendo alguns metais, principalmente altos teores de molibdênio e vanádio, era purificado em seguida, por destilação fracionada em duas colunas. A primeira permitia a remoção pela parte superior, das substâncias mais voláteis do que o hexafluoreto de urânio, e era dimensionada com base na sua separação do hexafluoreto de molibdênio. Já a segunda coluna, projetada considerando-se como componente de ebulição mais alto um oxifluoreto de molibdênio, destinava-se a retirada pelo topo de hexafluoreto de urânio puro e pelo fundo os componentes menos voláteis [79].

O estudo do equilíbrio líquido-vapor da mistura envolvida, contendo primordialmente molibdênio e vanádio, foi realizado por MEARS *et al.* [67], e revelou uma melhor compreensão das propriedades do sistema considerado. A análise da mistura binária $UF_6 - MoF_6$ indicava um comportamento muito próximo ao da idealidade, possibilitando a retirada, sem dificuldades, do hexafluoreto de molibdênio pelo topo da coluna de destilação. O pentafluoreto de vanádio, também muito solúvel em hexafluoreto de urânio, apesar de não formar solução gasosa ideal, podia ser da mesma maneira retirado pela parte superior da unidade.

Entretanto, em quase todos os minérios tratados, o vanádio se encontrava em maior quantidade, presente na forma de oxifluoreto, ou VOF_3 , composto esse de pouca solubilidade em hexafluoreto de urânio líquido e que tendia a se cristalizar nas condições de operação da coluna. Em trabalho publicado em 1958, LAWROSKI *et al.* [55] observam, todavia, que a baixa solubilidade do oxitrifluoreto de vanádio não interferia na operação da coluna de destilação, mas exigia o emprego nas linhas de refluxo líquido do condensador, de filtros metálicos especiais e purgas frequentes para a sua remoção da instalação.

Os outros metais que formam fluoretos voláteis, além de molibdênio e vanádio, eram eliminados sem problemas adicionais, no topo da primeira coluna. Já os

fluoretos não voláteis, saem do sistema no extremo inferior da segunda coluna. O ru tênio, por exemplo, que é um material contaminante indesejável por apresentar isótopos radioativos, segundo GUSTISON *et al.* [40], concentra-se, na forma de pentafluoreto de rutênio, no refulvedor da unidade de destilação, se bem que esses pesquisadores constataram também sua adsorção no enchimento e nas paredes de níquel da instalação. Provavelmente ocorre uma decomposição térmica, onde os compostos voláteis de rutênio se transformam em não voláteis [11].

O método do tratamento do concentrado em leito fluidizado seguido de destilação do hexafluoreto de urânio, pode ser um processo viável economicamente. Principalmente pelo pequeno número de etapas envolvidas e quando aplicado a concentrados com cerca de 70% em termos de U_3O_8 ou mais, não contendo altos teores de sódio, cálcio, magnésio ou ferro, em razão dos depósitos sólidos que tais fluoretos podem provocar, e desde que o pré-tratamento com hidrogênio e fluoreto de hidrogênio antecipe a fluoração, evitando com isso um consumo excessivo de fluor. O uso generalizado desse processo, contudo, teria desvantagens, em face da incapacidade do mesmo em produzir dióxido de urânio e tetrafluoreto de urânio puros, assim como do manuseio de grandes quantidades de impurezas [7].

Outra utilização muito importante da destilação sob pressão, com a obtenção de hexafluoreto de urânio puro, surgiu devido a necessidade da remoção completa do hexafluoreto contido em fluxos gasosos provenientes do processo de sua fabricação. Como o hexafluoreto de urânio é produzido em escala industrial, principalmente pela ação do fluor sobre o tetrafluoreto de urânio, após os diversos estágios de coleta, os gases efluentes possuem ainda, 100 a 4000 ppm de hexafluoreto de urânio que precisam ser recolhidos.

Pode-se remover hexafluoreto de urânio de uma mistura gasosa através da sua dessublimação, condensação, adsorção ou absorção num outro material. O primeiro mé todo de recuperação de hexafluoreto de urânio, emprega armadilhas criogênicas, ou dessublimadores, e é usado em operações de grande e pequena escala. O equipamento é simples e de alta eficiência, atendendo amplas faixas de fluxo e concentrações. Já a retenção de hexafluoreto de urânio como líquido, tornar-se importante quando grandes quantidades de hexafluoreto devem ser removidas de fluxos possuindo pequenas quantidades de materiais não condensáveis. Segundo SMILEY e BRATER [85], o uso da condensação de hex afluoreto de urânio apresenta diversas vantagens sobre o método da dessublimação, pois envolve um sistema de arrefecimento menos elaborado, o equipamento de condensação é menor e mais barato, e o hexafluoreto pode ser removido continuamente, ao invés de ser operado em batelada, como na dessublimação. Entretanto, tal método apresenta um grande inconveniente, qual seja a excessiva pressão de operação, necessária para a condensação do hexafluoreto de urânio quando em baixa concentração.

Nesse caso, isto é, quando se tem efluentes com baixos teores de hexafluoreto de urânio e altas concentrações de gases não condensáveis, a adsorção do hexafluoreto gasoso num leito sólido móvel ou fixo, conforme já foi visto, ou a sua ab

sorção num material inerte podem se tornar processos atraentes e em condições de aplicação industrial. A absorção em solventes, em particular, apresenta grande facilidade para projeto e instalação de um processo contínuo. Em 1959, EBEL *et al.* [25] realizam um estudo bastante completo dessa técnica, destacando-a como um excelente método alternativo à dessublimação e condensação, para a separação de hexafluoreto de urânio de correntes gasosas com grande concentração de nitrogênio. Nesse caso, recomendam o uso do óleo de perfluordimetilciclohexano C_6F_{16} , como um solvente capaz de absorver o hexafluoreto de urânio. O processo consiste no emprego de duas colunas interligadas, onde na primeira se realiza a absorção do hexafluoreto de urânio gasoso no solvente inerte e, na segunda, é feita a destilação sob pressão do sistema $UF_6 - C_6F_{16}$. O equilíbrio líquido-vapor desse sistema foi estudado por GABBARD *et al.* [32] em 1948, envolvendo a determinação dos coeficientes de atividade e das volatilidades relativas. Se bem que não observaram a existência de azeótropo, esses autores constataram certo desvio da idealidade, concluindo pela necessidade de um número mínimo de oito estágios teóricos para separação da mistura visando produzir hexafluoreto de urânio com 99% pureza.

Uma desvantagem, contudo, do uso desse óleo, é que com a presença de fluor no fluxo gasoso, ocorre, conforme foi demonstrado por STERN e BROWN [91], a decomposição imediata do mesmo, através de uma reação vigorosa e exotérmica, que produz tetrafluoreto de carbono.

Com isso, um grande número de compostos foram ensaiados para atuarem como solventes de hexafluoreto de urânio. O extenso relatório de GABBARD *et al.* [33] é uma demonstração típica da quantidade de substâncias químicas, principalmente orgânicas halogenadas, experimentadas e desenvolvidas especialmente para resistirem ao meio agressivo das misturas fluorídricas. O óleo de politrifluorcloroetileno, por exemplo, é uma opção importante e pode servir como uma alternativa para o perfluordimetilciclohexano, conforme foi constatado pelos estudos de GABBARD e MCHENRY [31], os quais notaram a ausência de azeótropo no equilíbrio líquido-vapor, mas desvios relativos da idealidade. Um interessante trabalho compilativo deve-se a DE WITT [23], que apresentou uma relação de diversos sistemas binários e alguns ternários que o hexafluoreto de urânio forma com certos compostos inorgânicos e orgânicos fluorados.

Finalmente, deve-se destacar, que a destilação de hexafluoreto de urânio tem-se apresentado recentemente, como uma nova maneira para a eliminação industrial de contaminantes radioativos de material reprocessado contendo grandes quantidades de urânio. Esses resíduos são dissolvidos pela ação de algum agente de fluoração, como o trifluoreto de bromo, por exemplo, e as operações de descontaminação consistem na destilação em batelada da mistura fluorídrica formada. Trabalhos de PAGE [71] descrevem inclusive usinas contínuas para a separação dos compostos de fluor e bromo de produtos de fissão de urânio altamente irradiados. Com a conveniente retirada da coluna das várias frações, onde os fluoretos voláteis como os de iodo e

telúrio são arrastados no corte contendo o trifluoreto de bromo, pode-se obter um hexafluoreto de urânio destilado que essencialmente não apresenta nenhuma radioatividade, com altos fatores de descontaminação [47].

Desse modo pode-se concluir que dos três métodos de purificação, a destilação sob pressão é, sem dúvida, o processo que se encontra em melhores condições de atender a uma grande produção de hexafluoreto de urânio. A sublimação em vácuo e eventualmente supre alguma necessidade de pequenas quantidades de material puro, e a adsorção seletiva se caracteriza realmente como sendo um processo complementar.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E PROPRIEDADES DE EQUILÍBRIO

3.1 - Introdução

A purificação do hexafluoreto de urânio envolve uma grande diversidade de compostos químicos, que provêm de sua fabricação ou são produzidos durante o seu manuseio.

Uma mistura dessa natureza representa um sistema complexo em que o número, a quantidade e a qualidade das substâncias químicas presentes são, na maioria das vezes, desconhecidas e as propriedades de uma delas em particular não pode ser utilizada de maneira genérica nos cálculos do projeto de toda a unidade de separação. Por isso, quando há a necessidade de fracionar sistemas complexos, adota-se normalmente uma série de critérios empíricos, baseados no conceito de que toda a mistura é formada de porções distintas, denominadas de cortes, sendo cada um desses cortes, formado de numerosas substâncias, caracterizado pela presença de um único pseudo-componente com propriedades físico-químicas e moleculares médias.

A separação pode então ser analisada pelos métodos de cálculo para misturas multicomponentes, desde que se conheçamos propriedades do pseudo-componente. Com os recursos matemáticos disponíveis, o equacionamento das propriedades associadas a misturas multicomponentes, mesmo sendo complexo, inexato e aproximado, permite o projeto adequado de unidades de fracionamento.

Entretanto, mesmo com essas hipóteses simplificadoras, há necessidade de informações específicas das propriedades dos compostos químicos participantes, assim como daquelas relacionadas com a interação deles entre si. Nesse ponto torna-se difícil a aplicação do conceito de pseudo-componente para as misturas fluorídricas. De fato, além de ser exigida uma separação preliminar para a identificação e o estudo pormenorizado dos componentes presentes, é necessário o emprego de equipamentos especiais quimicamente resistentes ao meio agressivo que permitam a determinação ou mesmo estimativa de suas propriedades. A escolha de métodos próprios de análise e a comparação com valores de parâmetros já elaborados e divulgados em pesquisas correlatas, são dificuldades adicionais, face a carência de dados existentes e do sigilo que regularmente envolve tais informações.

Deve-se contudo diferenciar um fracionamento propriamente dito, em que se objetiva a obtenção de substâncias químicas puras isoladas, de uma operação de purificção onde somente se pretende obter um único produto, no caso o hexafluoreto de urânio, dentro de determinadas especificações. O problema então se resume na verificação de como e quanto cada componente ou grupo de componentes podem influir nas propriedades globais da mistura, afetando com isso o dimensionamento da unidade de separação.

Esse exame pode ser feito quando se funde uma massa sólida de hexafluoreto de urânio bastante impura, extraindo-se em seguida a fase gasosa, formada na vapori

zação da fase líquida, através de sua passagem por um dispositivo qualquer de separação, como por exemplo uma coluna de enchimento, e mantendo-se a temperatura do sistema constante. De uma maneira ampla, quando essa operação é acompanhada pelo andamento da pressão do sistema considerado, pode-se distinguir sucessivamente quatro cortes bem definidos, que são os seguintes:

- (1) Gases não condensáveis, como principalmente o nitrogênio e o fluor, e compostos com altas pressões de vapor, que constituem os contaminantes leves, e cuja presença é evidenciada pelo forte aumento de pressão do sistema que ocorre no início da operação;
- (2) Mistura de hexafluoreto de urânio e fluoreto de hidrogênio, constatada pela análise do material, que se obtém quando, após a retirada dos componentes voláteis, a pressão vai sendo gradualmente reduzida até se estabilizar num patamar;
- (3) Hexafluoreto de urânio puro, que é produzido a partir de um dado momento quando a pressão sofre uma nova queda e se estabiliza num outro platô, no qual permanece por um tempo mais prolongado;
- (4) Substâncias sólidas e materiais com baixas pressões de vapor, conhecidas por contaminantes pesados, que restam no recipiente vaporizador e cuja presença é atestada por um acentuado declínio da pressão no final da operação.

Como o primeiro corte dos contaminantes leves é rapidamente eliminado da unidade de separação e os contaminantes pesados permanecem no fundo do vaso do referedor, assim como as frações da massa total envolvidas nessas duas etapas não representam, via de regra, parcelas quantitativamente significativas da mistura, reveste-se de importância muito grande o estudo particular do sistema UF_6-HF quando se deseja especificamente a purificação de hexafluoreto de urânio.

Nessas condições, apesar da preparação de hexafluoreto de urânio puro corresponder ao fracionamento de um sistema complexo, essa preparação pode ser equacionada como uma simples separação de uma mistura binária de hexafluoreto de urânio e fluoreto de hidrogênio, desde que seja sempre possível admitir-se inexpressiva a participação dos outros componentes nesse equilíbrio de fases, e que as perdas de hexafluoreto de urânio que ocorrerão nos cortes desses contaminantes sejam pequenas ou passíveis de recuperação.

3.2 - Diagrama de Fases

Ao misturar-se hexafluoreto de urânio com fluoreto de hidrogênio para o estudo do equilíbrio entre as fases condensadas e a gasosa, um prévio conhecimento das características isoladas desses dois compostos químicos já permite a previsão de um provável comportamento do sistema formado por ambos os componentes.

O hexafluoreto de urânio é uma substância constituída de moléculas fracamente polares, devido às fortes ligações covalentes existentes entre os seis átomos de fluor e o de urânio. Por isso, apresenta um momento dipolar quase nulo na sua configuração octaédrica estável, com estrutura muito simétrica [93]. Possui uma grande

volatilidade quando comparado a outros compostos de urânio e o seu vapor aproxima-se bastante do comportamento dos gases ideais em regiões de baixas e moderadas pressões. Apenas pequenos desvios ocorrem e se acentuam em temperaturas mais baixas, como pode ser verificado pela comparação da expressão dos gases ideais com a equação de estado desenvolvida para o hexafluoreto de urânio por WEINSTOCK *et al.* [96] e dada por

$$p = \frac{RT}{\bar{V} + BT^{-2}} \quad (3.1)$$

onde p representa a pressão do sistema contendo hexafluoreto de urânio puro (Pa), \bar{V} o volume molar ($m^3.kgmol^{-1}$), T a temperatura (K), R a constante dos gases ($J.kgmol^{-1}.K^{-1}$) e B o coeficiente virial determinado como sendo igual a $113,0313 J.K^2.kgmol^{-1}.Pa^{-1}$.

Em contrapartida, o fluoreto de hidrogênio demonstra características completamente distintas, pois apresenta uma polarização muito grande, com capacidade de polimerizar-se em cadeias lineares e até cíclicas através de reações reversíveis e altamente dinâmicas, que ocorrem não somente por meio de pontes de hidrogênio como entre os próprios átomos de fluor [81]. Diversos experimentos foram realizados no sentido da caracterização desse nível de agregação, sendo um dos mais significativos o de JARRY e DAVIS Jr. [45], que foi realizado no intervalo de temperaturas compreendido entre 23 a 105°C, justamente na região de interesse para o estudo do presente sistema. Com determinações de densidades do vapor saturado e admitindo ser possível a aplicação da lei do gas ideal para a fase gasosa constituída de polímeros, esses pesquisadores conseguiram correlacionar o grau de associação do fluoreto de hidrogênio n_{HF} com a temperatura absoluta, por meio da equação

$$n_{HF} = (1 - 10^A)^{-1} \quad (3.2)$$

onde

$$A = -0,56577 + \frac{126,28}{T} \quad (3.3)$$

e obtiveram dessa maneira excelente concordância com valores de entalpia de vaporização já anteriormente determinados.

O fluoreto de hidrogênio exibe ainda uma reatividade acentuada com outros compostos, rompendo e formando novas ligações químicas, ou em reações típicas de adição. Quando ligações de hidrogênio estão envolvidas, uma previsão qualitativa das propriedades não ideais da mistura resultante pode ser feita com auxílio do trabalho de EWELL *et al.* [30], no qual todos os líquidos são agrupados em cinco categorias, baseadas no potencial para a associação molecular. O fluoreto de hidrogênio é classificado exatamente naquela que abrange as moléculas possuidoras de átomos de hidrogênio ativos e átomos fortemente doadores ou negativamente carregados de elétrons como

o fluor. Essas ligações podem originar a formação de complexos polimoleculares, pois possuem energias da ordem de vários kJ por mol, acarretando que o ato da mistura se ja acompanhado de efeitos térmicos relativos, alterando apreciavelmente a volatilidade e as propriedades termodinâmicas dos dois componentes.

É de se esperar, portanto, que acrescentando-se fluoreto de hidrogênio em hexafluoreto de urânio venham a ocorrer sensíveis alterações no caracter regular deste último, basicamente em face das diferenças de massa e estruturas moleculares, e da facilidade de ocorrência de interações intermoleculares, quando o fluoreto de hidrogênio entra em contacto com outra molécula também possuidora de átomos com grande densidade eletrônica, da qual resulta em provocar na solução um evidente afastamento da idealidade.

Num trabalho publicado em 1958, SMITH [88] mostrou através da análise de espectros de infravermelho, a existência de duas classes de compostos químicos inorgânicos que interagem com o fluoreto de hidrogênio, eventualmente formando complexos. Numa delas, as substâncias são fortemente associadas ao fluoreto de hidrogênio, provocando alterações significativas nas propriedades da mistura, enquanto que noutro grupo de compostos, e dentre eles o hexafluoreto de urânio, as interações intermoleculares ocorrem mas não a ponto das duas moléculas constituírem um complexo definido. Mesmo em soluções diluídas de fluoreto de hidrogênio em solventes como o hexafluoreto de urânio, foi constatado também a continuidade de sua polimerização.

Uma verificação experimental adicional de que o grau de associação do fluoreto de hidrogênio saturado é mantido também em solução, foi realizada por JARRY *et al.* [46] ao estudarem o equilíbrio líquido-vapor da mistura UF_6-HF .

Em razão dessas observações, pode-se estabelecer certos critérios no equacionamento quantitativo do sistema considerado, desde que seja admitido um valor médio para a massa molecular do polímero de fluoreto de hidrogênio criteriosamente selecionada na faixa de trabalho da unidade de separação. Desse modo, torna-se perfeitamente adequado para efeito de projeto, o uso desses elementos de equilíbrio ajustados em termos de frações molares, e dentro da precisão a qual é realizada a determinação experimental de dados dessa natureza.

Quando se projeta uma instalação de separação por destilação fracionada, toma-se por base o conhecimento do equilíbrio líquido-vapor da mistura envolvida. Para alguns sistemas, sobretudo os não ideais, pode ocorrer porém, a intervenção do equilíbrio líquido-líquido alterando assim os procedimentos a serem adotados na operação da unidade.

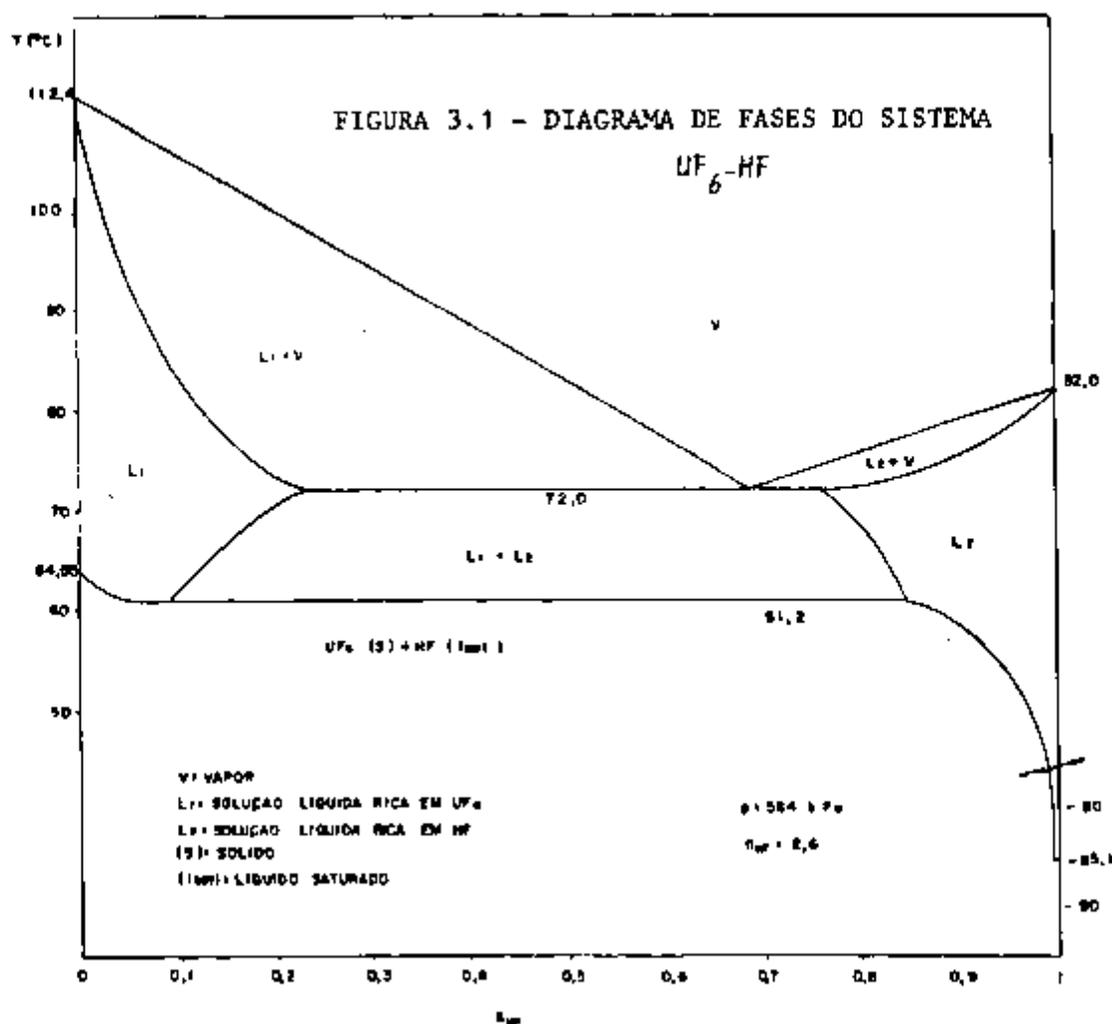
Em particular na destilação de hexafluoreto de urânio, devido à presença de seu ponto triplo a 64,05°C e 151,65 kPa, uma atenção especial na análise do diagrama de fases da mistura UF_6-HF deve ser dada com um enfoque físico-químico para temperaturas e pressões acima desse ponto.

Nessas condições, adicionando-se inicialmente pequenas quantidades de fluo

reto de hidrogênio líquido em hexafluoreto de urânio líquido, nota-se a completa dissolução do primeiro formando uma mistura líquida monofásica. Aumentando-se então a quantidade de fluoreto de hidrogênio adicionada, numa dada concentração, que depende da temperatura e pressão do sistema, o hexafluoreto de urânio torna-se saturado e com acréscimos subsequentes de fluoreto de hidrogênio obtêm-se duas fases líquidas distintas, a mais densa rica em hexafluoreto de urânio e a outra em fluoreto de hidrogênio.

A verificação quantitativa desse fenômeno foi realizada por RUTLEDGE *et al.* [80] confirmando tratar-se realmente de substâncias químicas parcialmente miscíveis. Observaram que a região de coexistência das duas camadas líquidas, conhecidas por soluções conjugadas, estendia-se a partir de 61,2°C, e que com o aumento da temperatura a dissolução mútua crescia. Desse modo as curvas de solubilidade das duas fases líquidas se encontravam numa temperatura crítica superior de solubilidade de 101 + 2°C, passando em temperaturas mais altas a uma total miscibilidade.

A compreensão desse equilíbrio líquido-líquido é essencial, porque em pressões totais do sistema inferiores a cerca de 1500 kPa, essas curvas de solubilidade interceptam as curvas de equilíbrio das fases líquida e vapor, conforme foi demonstrado experimentalmente por JARRY *et al.* [46]. O diagrama de fases para o sistema UF_6-HF é dado então, de maneira esquemática, pela Figura (3.1), onde especificamente a linha de líquido da solução L_1 e a linha de vapor V correspondente, são necessárias para a construção da curva de equilíbrio indispensável para a destilação.



Ao se trabalhar em pressões inferiores a 1500 kPa e em concentrações de fluoreto de hidrogênio que levam a constituição de um sistema heterogêneo, tem-se conseqüentemente duas fases líquidas em equilíbrio com uma única gasosa. Em geral, compostos parcialmente miscíveis mostram uma grande tendência para a vaporização quando misturados, observando-se nesse caso a existência de uma mistura azeotrópica heterogênea, com ponto de ebulição mínimo, que conduz a um máximo na curva da pressão de vapor do sistema em função da composição. A operação de uma coluna de enchimento nessas condições é relativamente estável porque a fase rica em fluoreto de hidrogênio, a solução conjugada L_2 , vaporiza-se mais facilmente. Desse modo essa solução é retirada prioritariamente da unidade, ou seja, o vapor formado com a composição azeotrópica consome com primazia a solução L_2 , encaminhando o sistema para uma região bifásica entre a solução líquida L_1 e o vapor associado, ambos com altas concentrações de hexafluoreto de urânio.

Estudos efetuados por ELLIS *et al.* [28] também confirmam a presença do ponto azeotrópico até pressões na ordem de 1100 kPa, e destacam uma variação linear da composição do mesmo, em termos de fração molar de hexafluoreto de urânio, com a pressão total do sistema.

3.3 - Curva de Equilíbrio Isobárica

No equacionamento das relações vinculadas ao equilíbrio líquido-vapor deve-se realizar o levantamento da curva de equilíbrio numa dada condição de temperatura ou pressão constante, e que num diagrama de composição molar da fase líquida x_i em função da composição molar da fase gasosa y_i corresponde ao conhecimento dos coeficientes de distribuição K_i definidos pela razão

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.4)$$

onde o índice i representa um componente genérico, seja o fluoreto de hidrogênio ou o hexafluoreto de urânio. Esses coeficientes de distribuição, entretanto, para serem calculados necessitam da determinação das condições de equilíbrio termodinâmico, expressas para um sistema bifásico líquido e vapor pela igualdade das fugacidades de cada um dos componentes entre as fases.

A determinação dessas fugacidades para compostos que produzem misturas não ideais deve revestir-se de cuidados especiais. Nesse sentido, uma maneira prática de determiná-las é considerar as fases de modo independente e depois associá-las na obtenção dos coeficientes de distribuição. Então se pode determinar em cada ponto, a volatilidade relativa α_{ij} definida pela relação

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (3.5)$$

sendo o índice j indicativo do outro componente da mistura binária.

Para a fase líquida, através da definição do coeficiente de atividade γ_i , função da pressão, temperatura e composição, pode-se determinar a fugacidade de ca da componente i em solução f_i^l pela expressão

$$f_i^l = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.6)$$

em que f_i^0 é a fugacidade do componente como líquido puro, isto é, quando $x_i = 1$, referido a um estado padrão escolhido como possuindo a mesma temperatura e pressão total daquelas da solução. Essa fugacidade do componente puro líquido, agora sã função da temperatura e pressão, é determinada de maneira rigorosa pela equação

$$f_i^0 = p_i \phi_i^s \exp \left[\int_{p_i}^p \frac{\bar{V}_i^l}{RT} dp \right] \quad (3.7)$$

sendo o termo exponencial conhecido como fator de correção de Poyting, p_i é a presção de vapor do componente puro, ϕ_i^s é o seu coeficiente de fugacidade na condição de líquido saturado, onde ambas essas grandezas são somente dependentes da temperatura, e \bar{V}_i^l é o volume molar do líquido. Nessa equação R representa a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Assim também para a fase gasosa, a fugacidade do componente i em solução f_i^v , pode ser estimada pela equação

$$f_i^v = \phi_i^v y_i p \quad (3.8)$$

em que p é a pressão total do sistema e ϕ_i^v é o coeficiente de fugacidade na fase vapor.

Aplicando então essas equações na condição de equilíbrio termodinâmico, calcula-se o coeficiente de distribuição por meio da equação

$$K_i = \frac{\gamma_i p_i}{p} \left\{ \frac{\phi_i^s}{\phi_i^v} \exp \left[\int_{p_i}^p \frac{\bar{V}_i^l}{RT} dp \right] \right\} \quad (3.9)$$

O fator de correção de Poyting quando associado à razão dos coeficientes de fugacidade do componente entre as fases de líquido saturado e vapor, é muito pró

ximo da unidade para sistemas cuja pressão total é baixa ou mesmo moderada, assim como para misturas não ideais com ausência de formação de complexos definidos entre as moléculas dos constituintes, uma vez que nesses casos a variação do volume molar do líquido com a pressão é pequena [77].

Em vista disso, levando-se em conta a polimerização que ocorre entre o próprio fluoreto de hidrogênio ao se considerar a massa molecular média do polímero, e também que as interações moleculares existentes entre o fluoreto de hidrogênio e o hexafluoreto de urânio não conseguem produzir um composto químico de adição definido, conforme já analisado anteriormente, de uma maneira aproximada é possível estimar-se o coeficiente de atividade da fase líquida pela simples equação

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i} \quad (3.10)$$

Para o emprego dessa relação no cálculo dos coeficientes de atividade da mistura UF_6-HF , pode-se utilizar os dados de equilíbrio obtidos por JARRY *et al.* [46], através da realização na região de equilíbrio líquido-vapor, de quatro experimentos isotérmicos completos, nas respectivas temperaturas médias de 66,88; 72,47; 84,46 e 92,30°C. Nesses experimentos, foram determinados as composições das fases líquida e gasosa em equilíbrio e a pressão total do sistema. Para obter os coeficientes de atividade com auxílio dessas composições, é necessário conhecer também nessas temperaturas, as pressões de vapor do hexafluoreto de urânio e do fluoreto de hidrogênio puros.

Diversas equações foram estabelecidas para o cálculo da pressão de vapor do hexafluoreto de urânio p_{UF_6} em função da temperatura. Para temperaturas superiores ao ponto triplo, a que fornece resultados muito precisos até 116°C é a equação desenvolvida por OLIVER *et al.* [68] dada por

$$\log p_{UF_6} = 9,11954 - \frac{1126,288}{T - 51,197} \quad (3.11)$$

Já para o fluoreto de hidrogênio, sua variação da pressão de vapor p_{HF} com a temperatura pode ser obtida também por uma expressão do tipo Cox-Antoine, como a elaborada por JARRY e DAVIS JR. [45]

$$\log p_{HF} = 10,50526 - \frac{1952,55}{T + 62,36} \quad (3.12)$$

válida para a faixa de 0 a 105°C sendo em ambas as equações a pressão de vapor expressa em Pa e a temperatura, em K.

Os coeficientes de atividade determinados com a equação (3.10) para cada

ponto experimental, nas quatro temperaturas diferentes, constam da Tabela (3.1). A condição de idealidade é estabelecida pela Lei de Raoult, na qual os coeficientes de atividade de ambos os componentes são iguais a unidade. Ora, pela observação des

TABELA 3.1 - Coeficientes de Atividades Experimentais do Sistema UF₆-HF

Temperatura(°C)	Pressão(Pa)	X _{HF}	Y _{HF}	Y _{HF}	Y _{UF₆}
66,99	510 224,70	0,9493	0,8238	0,9813	10,6539
67,01	550 221,41	0,8949	0,7169	0,9765	8,8862
66,79	565 953,45	0,8182	0,6897	1,0634	5,8330
66,97	573 952,82	0,8129	0,6692	1,0479	6,0944
66,87	564 086,94	0,0937	0,6659	8,9108	1,2528
66,74	481 027,11	0,0326	0,5237	17,2377	1,4326
66,81	480 093,85	0,0283	0,5184	19,5921	1,4361
66,92	349 304,61	0,0055	0,2915	41,3690	1,4968
72,48	589 951,48	0,9520	0,8227	0,9723	11,0636
72,28	590 351,45	0,9338	0,8094	0,9812	8,6850
72,48	664 478,68	0,8274	0,6762	1,0433	6,1163
72,48	671 411,45	0,7525	0,6574	1,1188	4,7180
72,48	666 345,20	0,1177	0,6533	7,0535	1,3294
72,62	659 545,76	0,0964	0,6447	8,3843	1,3110
72,28	545 421,81	0,0248	0,4822	20,3736	1,4791
72,62	382 235,23	0,0059	0,2610	32,3236	1,4365
84,45	796 334,51	0,9609	0,8570	0,9894	10,4909
84,49	869 395,16	0,9120	0,7469	0,9909	8,9937
84,40	909 125,23	0,8297	0,6702	1,0244	6,3452
84,38	918 057,83	0,7520	0,6411	1,0923	4,7909
84,38	915 391,38	0,1676	0,6412	4,8878	1,4226
84,55	904 458,95	0,1246	0,6452	6,5063	1,3158
84,53	724 607,07	0,0252	0,4365	17,4438	1,5042
84,53	486 226,68	0,0041	0,2138	35,6537	1,3784
92,28	958 321,18	0,9631	0,8585	0,9784	10,7145
92,28	1 052 180,13	0,9164	0,7589	0,9978	8,8488
92,30	1 107 242,27	0,8427	0,6609	0,9940	6,9551
92,30	1 120 707,83	0,7585	0,6365	1,0765	4,9142
92,30	1 117 108,13	0,1982	0,6336	4,0875	1,4871
92,37	1 095 643,22	0,1388	0,6262	5,6489	1,3827
92,30	850 063,42	0,0250	0,4200	16,3379	1,4730
92,28	561 420,49	0,0019	0,1931	66,2394	1,3228

entes possuem similaridades em natureza química e tamanho molecular, o que não é propriamente o caso. A equação de Van Laar ajusta-se bem a dados de misturas em que os volumes molares dos componentes são bem diferentes um do outro, mas não é indicada para soluções polares. Já a equação de Wilson é excelente para misturas fortemente não ideais, porém não é aplicável para componentes parcialmente miscíveis.

Por outro lado, o emprego de correlação com três ou mais parâmetros, é justificável quando se está na presença de sistemas fortemente não ideais, e se dispõem de razoável número de valores experimentais. Desse modo os mais significativos resultados alcançados foram os baseados nas correlações de Margules com mais de dois parâmetros, também conhecidas como expansões de Redlich-Kister [75]. Nesse caso, o excesso de energia livre molar g^E para a equação com quatro parâmetros A, B, C e D, é dado por

$$g^E = x_i x_j \left[A + B (x_i - x_j) + C (x_i - x_j)^2 + D (x_i - x_j)^3 \right] \quad (3.15)$$

Essas constantes são dependentes da temperatura e devem ser ajustadas em função dos dados experimentais. Especificamente, para o sistema UF_6-HF , em razão da existência de uma extensa zona de imiscibilidade nas pressões e temperaturas nas quais os dados foram levantados, uma avaliação conveniente somente foi obtida, quando aplicou-se o método considerado isoladamente para cada uma das soluções líquidas L_1 e L_2 em equilíbrio com o vapor V correspondente.

Em cada desses equilíbrios líquido-vapor, os quatro parâmetros foram então relacionados aos coeficientes de atividade de cada componente independente, pelas expressões

$$RT \ln \gamma_i = \sum_{n=1}^4 C_i(n) x_j^n + 1 \quad (3.16)$$

onde

$$C_i(1) = A + 3B + 5C + 7D \quad (3.17)$$

$$C_i(2) = -4(B + 4C + 9D) \quad (3.18)$$

$$C_i(3) = 12(C + 5D) \quad (3.19)$$

$$C_i(4) = -32D \quad (3.20)$$

e

$$RT \ln \gamma_j = \sum_{n=1}^4 C_j(n) x_i^n + 1 \quad (3.21)$$

em que

$$C_j(1) = A - 3B + 5C - 7D \quad (3.22)$$

$$C_j(2) = 4(B - 4C + 9D) \quad (3.23)$$

$$C_j(3) = 12(C - 5D) \quad (3.24)$$

$$C_j(4) = 32D \quad (3.25)$$

O procedimento adotado consistiu, para um dado experimento isotérmico, no ajuste das constante $C_i(n)$ (utilizando-se, por exemplo, o método dos mínimos quadrados), que melhor correlacionaram os dados experimentais dos coeficientes de atividade γ_i em função da composição na fase líquida x_j . Em seguida, realizou-se o cálculo dos parâmetros A, B, C e D. O mesmo foi feito na determinação das outras constantes $C_j(n)$ ao se estabelecer a relação entre os coeficiente de atividade γ_j e a composição na fase líquida x_i , determinando-se também os parâmetros A, B, C e D correspondentes. A opção recaí então na correlação que fornecer excessos de energia livre molar mais baixo, ou seja, menores desvios dos valores experimentais.

As expansões de Redlich Kister são muito úteis para misturas multicomponentes, onde as composições relativas podem variar amplamente. Quando são aplicadas, todavia, a sistemas em que o equilíbrio líquido-vapor se desenvolve em regiões de alta concentração de um dos constituintes, o ajuste do coeficiente de atividade do solvente pode provocar certas distorções. A razão de tal comportamento, deve-se ao fato de que as composições do soluto podem ser muito pequenas, chegando a teores na ordem de ppm, e gerando constantes $C_i(n)$ ou $C_j(n)$ muito grandes, que instabilizam a correlação.

Em vista disso, procedeu-se o ajuste de ambos os coeficientes de atividade em função da composição molar do solvente, o que para uma mistura binária não constitui qualquer problema em face das composições molares apresentarem correspondência biunívoca. Como o objetivo do trabalho é a purificação e hexafluoreto de urânio, a atenção se restringe ao equilíbrio líquido-vapor da solução L_1 e seu vapor V , isto é, na região de altas concentrações de hexafluoreto, onde ele é o solvente e o fluoreto de hidrogênio o soluto. Contudo, todo o tratamento é também perfeitamente válido para o outro equilíbrio, entre a solução L_2 e seu vapor V . Na Tabela (3.2) constam, portanto, apenas os parâmetros de interesse, sendo relacionados aos coeficientes de atividade dos componentes através das seguintes expressões

$$RT \ln \gamma_{HF} = \sum_{n=1}^4 C_{HF}(n) x_{UF_6}^{n+1} \quad (3.26)$$

onde

$$C_{HF}(1) = A_{HF} + 3B_{HF} + 5C_{HF} + 7D_{HF} \quad (3.27)$$

$$C_{HF}^{(2)} = -4(B_{HF} + 4C_{HF} + 9D_{HF}) \quad (3.28)$$

$$C_{HF}^{(3)} = 12(C_{HF} + 5D_{HF}) \quad (3.29)$$

$$C_{HF}^{(4)} = -32D_{HF} \quad (3.30)$$

e

$$RT \ln Y_{UF_6} = \sum_{n=1}^4 C_{UF_6}^{(n)} x_{UF_6}^{n+1} \quad (3.31)$$

em que

$$C_{UF_6}^{(1)} = A_{UF_6} + 3B_{UF_6} + 5C_{UF_6} + 7D_{UF_6} \quad (3.32)$$

$$C_{UF_6}^{(2)} = -4(B_{UF_6} + 4C_{UF_6} + 9D_{UF_6}) \quad (3.33)$$

$$C_{UF_6}^{(3)} = 12(C_{UF_6} + 5D_{UF_6}) \quad (3.34)$$

$$C_{UF_6}^{(4)} = -32D_{UF_6} \quad (3.35)$$

TABELA 3.2 - Parâmetros Experimentais Isotérmicos da Correlação dos Coeficientes de Atividade

Temperatura (°C)	66,88	72,47	84,46	92,30
A_{HF}	23 349,530	13 685,840	19 551,420	26 334,530
B_{HF}	25 492,240	15 192,190	36 725,960	62 422,610
C_{HF}	-10 958,680	6 044,438	24 586,160	37 876,650
D_{HF}	-24 283,310	-5 872,997	-3 653,717	-11 351,860
A_{UF_6}	-639,6690	-1 391,5130	-1 035,7470	341,1812
B_{UF_6}	-2 111,3540	-5 277,5620	-7 346,6590	-4 654,7560
C_{UF_6}	770,9448	-1 314,7020	-4 679,4670	-3 240,3170
D_{UF_6}	1 080,7450	1 555,2210	732,0174	936,9395

Quando se dispõe de experimentos realizados numa mesma pressão, o estabelecimento de uma correlação para a destilação isobárica é feito diretamente por esse processo. Mas, ao se utilizar dados isotérmicos, deve-se ter um completo conhecimento da variação dos parâmetros de Redlich-Kister com a temperatura. Por meio de uma regressão polinomial, obteve-se em seguida, um bom ajuste desses parâmetros em função da

temperatura, segundo as equações

$$A_{HF} = \sum_{n=1}^5 A_{HF}(n) T_c^{n-1} \quad (3.36)$$

$$B_{HF} = \sum_{n=1}^5 B_{HF}(n) T_c^{n-1} \quad (3.37)$$

$$C_{HF} = \sum_{n=1}^5 C_{HF}(n) T_c^{n-1} \quad (3.38)$$

$$D_{HF} = \sum_{n=1}^5 D_{HF}(n) T_c^{n-1} \quad (3.39)$$

$$A_{UF_6} = \sum_{n=1}^5 A_{UF_6}(n) T_c^{n-1} \quad (3.40)$$

$$B_{UF_6} = \sum_{n=1}^5 B_{UF_6}(n) T_c^{n-1} \quad (3.41)$$

$$C_{UF_6} = \sum_{n=1}^5 C_{UF_6}(n) T_c^{n-1} \quad (3.42)$$

$$D_{UF_6} = \sum_{n=1}^5 D_{UF_6}(n) T_c^{n-1} \quad (3.43)$$

em que as constantes assim determinadas constam da Tabela (3.3), e onde T_c representa uma temperatura corrigida dada por

$$T_c = T - 333,16 \quad (3.44)$$

Nessa equação, T pode ser qualquer temperatura (K) acima de $61,2^{\circ}\text{C}$, ponto que delimita o início da formação das soluções conjugadas.

TABELA 3.3 - Constantes das Equações Polinomiais (3.36) a (3.43)

n	1	2	3	4	5
$A_{HF}(n)$	52 222,77	-5 725,602	232,2842	-1,1836670	-0,03967591
$B_{HF}(n)$	64 749,25	-6 132,051	373,6528	-2,8381410	-0,03709867
$C_{HF}(n)$	-42 014,10	5 292,573	-104,4232	-1,7629810	0,07101241
$D_{HF}(n)$	-66 993,38	7 864,217	-236,5191	-0,8703755	0,07176908
$A_{UF_6}(n)$	1 074,993	-306,5795	7,639746	0,1191884	-0,002569191
$B_{UF_6}(n)$	2 803,453	-740,2463	-1,473286	0,8225943	-0,008940394
$C_{UF_6}(n)$	1 864,432	45,8720	-37,839460	1,1694510	-0,005982332
$D_{UF_6}(n)$	-1 027,666	449,7951	-22,097100	0,1487831	0,00503176

Simultaneamente realiza-se a elaboração da curva de equilíbrio sob uma da da pressão constante ($x \times y$) juntamente com as curvas ($T \times x$) e ($T \times y$). Para isso, escolhe-se em primeiro lugar uma pressão de operação para a instalação e faz-se va riar a composição molar na fase líquida dos dois componentes, respeitando-se sempre o balanço global de material, dado para a fase líquida por

$$x_{HF} + x_{UF_6} = 1 \quad (3.45)$$

Para cada concentração, por um processo de tentativa e erro, é admitida uma tempera tura e calculada as pressões de vapor dos componentes, assim como os parâmetros de Redlich-Kister necessários para a determinação dos coeficientes de atividade atra vés das equações (3.26) e (3.31). A equação (3.10), por outro lado, permite o cálcu lo da composição molar da fase gasosa de cada constituinte. Na temperatura em que se verificar o balanço da massa do vapor

$$y_{HF} + y_{UF_6} = 1 \quad (3.46)$$

tem-se o ponto ($T \times x \times y$) desejado. Os coeficientes de distribuição, para uma da da pressão constante, assim como as volatilidades relativas, podem então ser estima dos, e pelos pontos obtidos pode-se também estabelecer a correspondência entre a composição molar do fluoreto de hidrogênio na fase vapor com a líquida, para cada componente.

Escolheu-se para operação da destilação, a pressão de 564 kPa, que corres ponde aproximadamente ao ponto azeotrópico observado por JARRY *et al.* [46] na tem peratura média de 66,88°C, localizado em torno de $x_a = y_a = 0,6670$, em termos de fração molar de fluoreto de hidrogênio. Nessa pressão, a curva de equilíbrio isobá rica pode ser representada por meio da seguinte expressão polinomial

$$y_{HF} = 0,1641985 + 21,23951 x_{HF} - 437,3363 x_{HF}^2 + 4095,04 x_{HF}^3 - 13\,266,6 x_{HF}^4 \quad (3.47)$$

válida do ponto azeotrópico até quando a concentração de fluoreto de hidrogênio na fase líquida chegar em 0,002, sendo que abaixo desse valor a curva de equilíbrio torna-se uma reta

$$y_{HF} = 102,4804 x_{HF} \quad (3.48)$$

As curvas ($T \times x$) e ($T \times y$) podem ser construídas pelo conjunto de equa ções:

$$y_{HF} = 0,1230625 + 152,9306 T_c^{-2} - 24\,696,45 T_c^{-4} + 1863\,987 T_c^{-6} - 51\,313\,980 T_c^{-8} \quad (3.49)$$

ou

$$t = 118,6677 - 138,1579 y_{HF} + 96,53388 y_{HF}^2 - 8,630816 y_{HF}^3 \quad (3.50)$$

e

$$x_{HF} = -1,627468 \times 10^{-3} + 5,013516 (T_c - 4)^{-2} - 342,3978 (T_c - 4)^{-4} + \\ + 11\,265,47 (T_c - 4)^{-6} - 116\,260 (T_c - 4)^{-8} \quad (3.51)$$

ou

$$t = 92,18114 - 1120,719 x_{HF} + 18\,123,47 x_{HF}^2 - 96\,822,07 x_{HF}^3 \quad (3.52)$$

onde a temperatura t é dada em graus Celsius, e T_c é a temperatura absoluta corrigida dada pela equação (3.44). Essas equações estabelecem uma excelente relação, com desvios menores que 1%, desde a concentração azeotrópica até a temperatura em torno de $88,50^\circ\text{C}$ em que $x_{HF} = 0,01$ e $y_{HF} = 0,34$ aproximadamente. Desse ponto até a origem do diagrama de equilíbrio, onde se tem hexafluoreto de urânio puro, logo $x_{HF} = y_{HF} = 0$, as curvas da temperatura em função das composições tornam-se linhas retas. Essa temperatura, que produz uma pressão de vapor do hexafluoreto de urânio puro igual a pressão de operação da unidade, corresponde a $112,42^\circ\text{C}$.

Com essas relações de equilíbrio, conseqüentemente, torna-se agora possível a determinação analítica da inclinação m da curva de equilíbrio isobárica, assim como dos demais parâmetros necessários para a realização do dimensionamento da instalação de purificação.

4. PROJETO DA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO POR DESTILAÇÃO

4.1 - Introdução

Para a construção de uma unidade de purificação de hexafluoreto de urânio em escala de laboratório, estabeleceu-se inicialmente que o processo a ser adotado seria o da destilação fracionada, sendo a adsorção seletiva de impurezas e a sublimação em vácuo considerados métodos complementares. Desse modo, no projeto de um sistema destinado a purificação de hexafluoreto de urânio foram estudados e equacionados prioritariamente os parâmetros necessários a realização da destilação sob pressão.

Como se trata de uma instalação de pequena escala, o projeto foi desenvolvido para uma coluna de destilação do tipo de enchimento, já que os fluxos envolvidos não justificavam um equipamento de maior porte ou com uma estrutura interna diferente.

Adotou-se, por razões similares, um procedimento descontínuo, em batelada, para promover-se a purificação do hexafluoreto de urânio. Nesse tipo de destilação, a fase gasosa é continuamente removida da unidade separativa, de tal maneira que as composições de ambas as fases vapor e líquida variam com o tempo, não ocorrendo pois, a formação de um estado de equilíbrio em condições estacionárias. Além disso à medida que a mistura líquida vai se empobrecendo nos seus componentes mais voláteis, sua temperatura também vai aumentando, já que a concentração do componente menos volátil, o hexafluoreto de urânio, aumenta. Nessas circunstâncias, a destilação em batelada com pressão total do sistema mantida constante, torna-se um processo capaz de separação e acima de tudo vantajoso, principalmente quando a quantidade de material a ser destilado é demasiadamente pequena para permitir uma operação contínua numa velocidade prática. Prefere-se também a destilação em batelada em relação à contínua quando pequenas quantidades de material são manuseadas em intervalos irregulares, ou quando o material a ser purificado varia largamente na sua composição de carga para carga, ou mesmo quando a composição do material varia amplamente nos diferentes períodos de sua fabricação. Notadamente, no caso do hexafluoreto de urânio, quando a presença de materiais sólidos pode tornar-se problemática, seja pela cristalização do próprio hexafluoreto, seja pela existência de tetrafluoreto de urânio não reagido ou do fluoreto de uranila proveniente de sua decomposição, causando essas partículas sérios transtornos numa instalação de operação contínua, a destilação em batelada permite a separação total desses grãos, concentrando-os no fundo da unidade de purificação.

Nessas condições o maior atributo de uma instalação em batelada desenvolvida para a purificação de hexafluoreto de urânio vem a ser, sem dúvida alguma, sua flexibilidade. Em situações reais, onde as misturas de hexafluoreto de urânio com suas impurezas podem mudar qualitativa e quantitativamente de um dia para o outro, a versatilidade de uma destilação descontínua é indiscutível. Além disso, poucas al

terações são requeridas quando se passa de uma carga para a outra, pois a relação de refluxo líquido pode ser variada facilmente no leito de enchimento, sem ajustes excessivos de instrumentação ou de equipamentos periféricos.

Por fim, uma vantagem muito interessante da destilação em batelada é que, apesar de todo o equacionamento, a seguir apresentado, ter sido fundamentado na mistura binária UF_6-HF , a presença de outros componentes impurificantes em pequenas concentrações não altera substancialmente o dimensionamento da unidade de purificação, o que aumenta ainda mais sua flexibilidade, tornando-a capaz de operar com misturas multicomponentes. Efetivamente a destilação em batelada é um método bastante poderoso para a remoção de traços de impurezas voláteis [15], sendo amplamente empregado, não só em laboratórios e usinas pilotos, com também em instalações industriais.

4.2 - Especificação das Variáveis de Projeto

Na concepção de uma coluna de destilação sob pressão para processamento descontínuo, adotou-se como fonte de vaporização um refulvador do tipo total e como agente de condensação do vapor, um condensador parcial, os quais representam respectivamente o primeiro e o último estágios de equilíbrio da unidade de separação. O vapor gerado ascende na coluna de destilação com enchimento, provida de peças metálicas que possibilitam o contacto íntimo com a fase líquida descendente e constitui de N estágios teóricos de equilíbrio. A retirada de material destilado da unidade é feita na fase vapor através de uma válvula localizada no extremo superior do conjunto. Um esquema da unidade de purificação pode ser observado na Figura (4.1).

Para a identificação de todas as variáveis pertinentes ao processo de separação, foi adotado o método desenvolvido inicialmente KWAUK em 1956, com adaptações posteriores de SMITH [87], que em última análise visa estabelecer quais são as variáveis necessárias de serem especificadas no projeto. Utilizando-se esse procedimento de cálculo, pode-se determinar as variáveis de projeto, também de finidas por graus de liberdade da unidade em analogia com a regra das fases, mediante o conhecimento de todas as variáveis independentes e do número de restrições, dado pelo número de equações independentes relacionadas com cada um dos elementos que compõem a unidade de separação. Denotando-se por N_V^u o número de variáveis independentes e por N_E^u o número e equações independentes, o número de variáveis de projeto N_D^u da unidade é então dado por:

$$N_D^u = N_V^u - N_E^u \quad (4.1)$$

O número de variáveis independentes N_V^u pode ser determinado conhecendo-se o número de variáveis independentes de cada elemento N_V^e e o número de fluxos de massa ou molares de interligação entre os elementos N_R . Pelo presente método, para cada fluxo contendo C componentes, tem-se associadas $C + 2$ variáveis, sendo $C + 1$ va

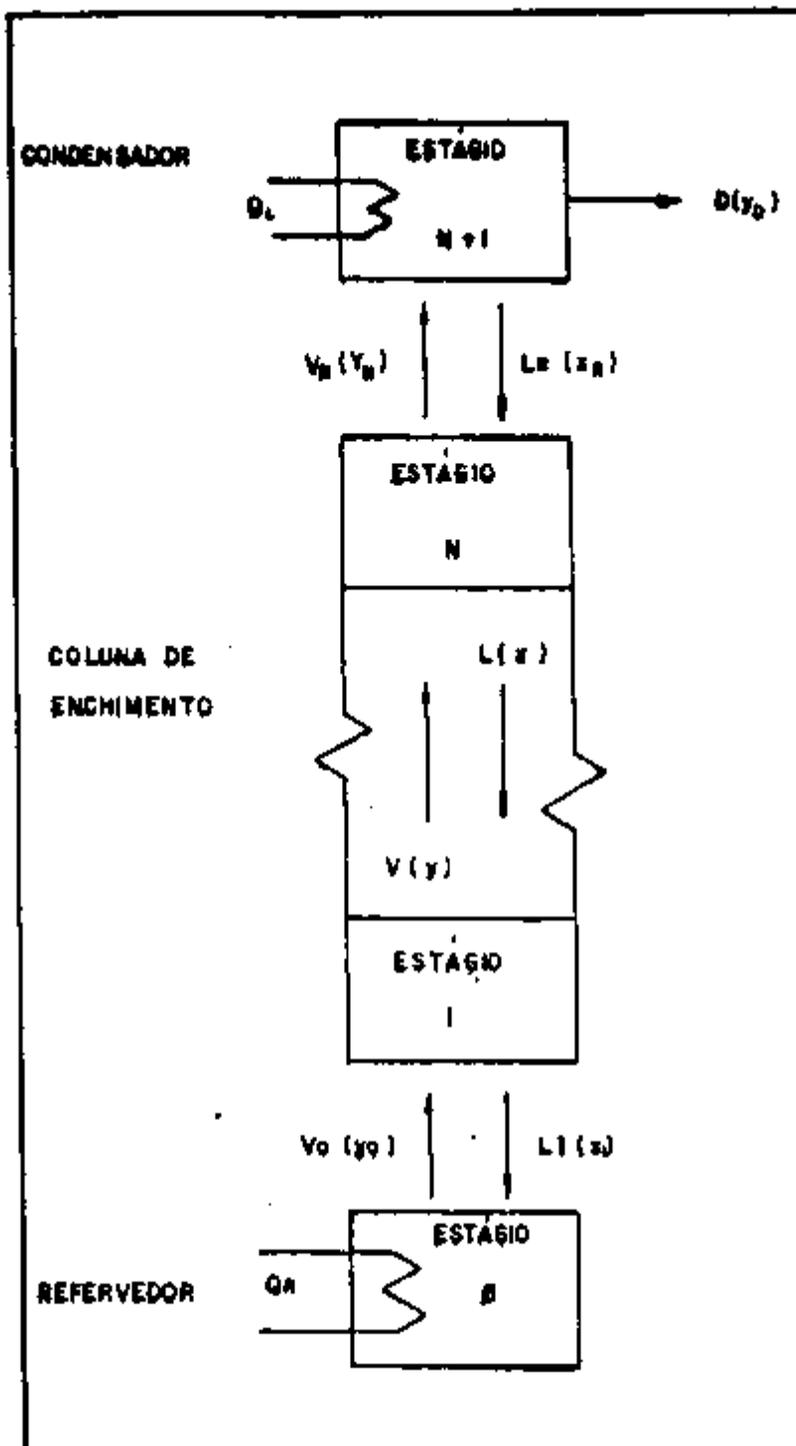


FIGURA 4.1 - Esquema da Unidade de Purificação de hexafluoreto de urânio para processamento descontínuo.

riáveis intensivas (temperatura, pressão e $C - 1$ frações molares) e uma variável ex tensiva (como o fluxo térmico que entra ou sai do fluxo de massa ou molar). Desse modo tem-se:

$$N_V^u = \sum_E N_V^e - N_R (C + 2) \quad (4.2)$$

O número de equações independentes N_E^u , por outro lado, é expresso pela so

na das equações independentes de todos os elementos, assim

$$N_E^u = \sum_C N_E^e \quad (4.3)$$

Nesse caso, para cada elemento deve-se considerar como equações independentes os $C - 1$ balanços de massa por componente, o balanço global de material, o balanço energético, as relações de equilíbrio associadas se o elemento constituir um estágio de equilíbrio, e qualquer outra equação que denote ou crie uma restrição inerente ao elemento considerado.

Para que o sistema de equações de toda a unidade de separação tenha solução, é necessário que $N_V^u \geq N_E^u$ e que as variáveis especificadas N_D^u sejam compatíveis com o processo separativo. Logo, substituindo-se as equações (4.2) e (4.3) em (4.1) tem-se que

$$N_D^u = \sum_C N_D^e - N_R (C + 2) \quad (4.4)$$

onde

$$\sum_C N_D^e = \sum_C (N_V^e - N_E^e) \quad (4.5)$$

De acordo com a descrição dada, na coluna de destilação com processamento descontínuo é necessário considerar os seguintes elementos: (1) o condensador parcial que condensa parte do vapor que chega da coluna, de modo a constituir-se seu estágio de equilíbrio superior $N + 1$; (2) a coluna de enchimento que compreende N estágios teóricos de equilíbrio e (3) o refeedor total, que realiza a vaporização da totalidade do líquido descendente na coluna, sem a retirada de parte de seu conteúdo por saída lateral. Contudo, é costume considerar-se o refeedor de uma destilação em batelada como sendo um estágio teórico de equilíbrio, que desse modo se constitui no estágio inferior da unidade, estágio 0, conforme consta na Figura (4.1) [72].

Aplicando à esses elementos da coluna o método de KWALK, conforme pode ser observado na Tabela (4.1), resultam $C + 4$ graus de liberdade no condensador, $2N + 2C + 5$ graus de liberdade na coluna de enchimento e $C + 4$ graus de liberdade no refeedor.

Quanto aos fluxos de ligação entre esses três elementos da coluna, a Figura (4.1) mostra que são V_0 , V_N , V_1 e L_R , de modo que $N_R = 4$. Consequentemente da equação (4.4) resulta

$$N_D^u = 2N + 5 \quad (4.6)$$

permitindo concluir ser necessário a especificação de $2N + 5$ variáveis de projeto

TABELA 4.1 - Graus de liberdade dos elementos da Unidade de Purificação

ELEMENTO	CONDENSADOR	COLUNA	REFERVEDOR
Variáveis			
Intensivas	$3(C + 2)$	$4N(C + 2)$	$2(C + 2)$
Extensivas	1	N	1
Inerentes	-	1	-
N_V^E	$3C + 7$	$4NC + 9N + 1$	$2C + 5$
Restrições			
Balanços de massa	C	NC	C
Balanços de energia	1	N	1
Relações inerentes	$C + 2$	$N(C + 2) + 2(N - 1)(C + 2)$	-
N_E^E	$2C + 3$	$4NC + 7N - 2C - 4$	$C + 1$
$N_V^E - N_E^E$	$C + 4$	$2N + 2C + 5$	$C + 4$

para se obter solução nos cálculos de dimensionamento de uma coluna de destilação para o processamento descontínuo do sistema UF_6-HF . A equação (4.6) mostra também que na especificação das variáveis de projeto é indiferente tratar-se de uma mistura binária ou multicomponente, uma vez que os graus de liberdade da unidade de separação independem do número de componentes a serem destilados.

A escolha das $2N + 5$ variáveis de projeto mais convenientes que devem ser especificadas, pode ser feita dentre os inúmeros graus de liberdade existentes na unidade de separação. Entretanto, as mais importantes estão relacionadas na tabela (4.2) onde em função das características próprias de cada sistema e do tipo especial de processamento é que se opta por uma ou por outra variável.

Simplificações usuais, como aquelas em que se admite a presença de uma coluna adiabática ou de uma relação de refluxo interna (L/V) constante, devem ser feitas com cautela. Considerando-se a grande dissipação de calor que ocorre em instalações de laboratório através das tubulações e estruturas metálicas de suporte, e ainda que a purificação de hexafluoreto de urânio vai ser operada em temperaturas relativamente próximas de seu ponto triplo, observou-se experimentalmente que é vantajoso a introdução de um fluxo térmico uniformemente distribuído pela coluna para impe-

dir cristalizações em seu interior. A especificação de N fluxos térmicos determina também a complementação de eventuais diferenças entre a entalpia de vaporização do líquido que se vaporiza e do vapor que se condensa, tornando possível admitir-se a existência de um fluxo equimolar ao longo da coluna, isto é, de uma relação de refluxo interna constante, na qual a razão entre o fluxo de líquido l e o gasoso V , permanece a mesma durante toda a operação da batelada.

TABELA 4.2 - Descrição das Variáveis de Projeto

Discriminação das Variáveis	Quantidade
01 - Relação de Refluxo Externa (R)	1
02 - Fluxo de massa ou molar do Destilado gasoso (D)	1
03 - Pressão no Condensador (p_{N+1})	1
04 - Temperatura no Condensador (T_{N+1})	1
05 - Composição inicial do Destilado (y_{D_i})	1
06 - Composição final do Destilado (y_{D_b})	1
07 - Fluxo de massa ou molar do Refluxo líquido (L_R)	1
08 - Fluxo térmico na Coluna de enchimento (Q_1, Q_2, \dots, Q_N)	N
09 - Pressão na Coluna de enchimento (p_1, p_2, \dots, p_N)	N
10 - Fluxo de massa ou molar gerado no Refervedor (V_0)	1
11 - Pressão no Refervedor (p_c)	1
12 - Temperatura do Refervedor (T_0)	1
13 - Composição inicial no Refervedor (x_{0_i})	1
14 - Composição final no Refervedor (x_{0_b})	1

Assim também, ao se adotar uma destilação fracionada do tipo isobárica, tem-se condições de especificação não só das N pressões da coluna, como das pressões do refervedor e do condensador. Tal procedimento é bastante útil tendo em vista que numa instalação de pequeno porte torna-se bastante difícil a manutenção de

um elevado gradiente de pressão entre o refulvedor e o condensador pela simples fixação das temperaturas extremas da coluna. Mas, embora o levantamento prévio da perda de carga num leito de enchimento pode tornar-se uma tarefa complexa no caso da utilização de certos enchimentos com características de empacotamento pouco conhecidas, via de regra essa perda de carga apresenta valores reduzidos quando comparados a outros tipos de internos de colunas de fracionamento, o que, de certo modo, facilita a especificação das pressões internas da unidade.

Por outro lado, numa destilação descontínua é fundamental o estudo do comportamento da coluna no decorrer da etapa de separação, principalmente nos pontos inicial e final de operação. Consequentemente variáveis como temperatura, pressão e concentração de um dado componente no início e no término de cada batelada, segundo BLOCK [10] podem ser equacionadas. No caso da adoção de uma destilação realizada a pressão constante, as temperaturas e concentrações se estabelecem de acordo com o equilíbrio líquido-vapor da mistura. Analisando a variação da concentração dos componentes em relação ao tempo, para o sistema UF_6-HF , a fixação das composições inicial do refulvedor x_{0i} e final do material destilado y_{Df} , podem-se revestir da maior importância pois afetam diretamente na qualidade do produto final e na capacidade da instalação.

Em contrapartida, as especificações dos fluxos do destilado D e do vapor V_0 que é produzido no refulvedor, possuem uma razoável flexibilidade e podem ser perfeitamente ajustadas em função do tempo disponível para a realização da batelada e de condições econômicas envolvidas com o porte dos equipamentos. O procedimento normal de cálculo envolve a escolha de um fluxo de destilado D , que, através do estabelecimento de uma relação de refluxo externa R , isto é, da razão entre o fluxo do líquido que retorna do condensador à coluna L_R , e do fluxo do vapor destilado D , determina o fluxo de vapor V_0 a ser gerado no refulvedor. Pode-se então levantar as características técnicas e consequentemente fazer-se uma avaliação de custos do refulvedor, da coluna e do condensador. Caso se obtenham valores altos, por exemplo, no diâmetro da coluna, no comprimento do condensador ou no fluxo térmico a ser fornecido ao refulvedor, reajustam-se todos esses parâmetros, a partir da especificação dos novos fluxos de destilado, até obter-se uma relação de refluxo vantajosa.

4.3 - Destilação com Refluxo Constante

A destilação descontínua em batelada pode ser realizada através de dois métodos clássicos de operação, a saber, em refluxo variável e com refluxo constante. Em termos de aspectos positivos, o primeiro método permite a obtenção de um destilado de composição fixa, enquanto que o segundo apresenta a seu favor a utilização de uma instrumentação de controle menos elaborada e mais simples. Além disso, no caso de colunas com um número reduzido de estágios teóricos de equilíbrio, uma relação de refluxo constante é sempre vantajosa. Somente quando o número de estágios de separação for grande é que se torna conveniente levar em consideração o emprego de

refluxo variável. Mas mesmo assim as características específicas do sistema devem ser ponderadas.

Para a mistura UF_6-HF , o material inicialmente destilado é impróprio para a utilização imediata, em virtude de apresentar ainda impurezas voláteis contaminantes. Nesse caso, o fluxo gasoso do destilado é encaminhado para armadilhas criogênicas que possibilitam uma redução dos teores impurificantes pela dessublimação do hexafluoreto de urânio em temperatura controlada e sob intenso arraste pelo sistema de vácuo. O material assim recolhido somente sofrerá aquecimento para obter sua homogeneização quando for submetido a uma nova destilação ou transferido para um cilindro reservatório. Nesse caso, mesmo que uma coluna possua um grande número de estágios teóricos de equilíbrio, a operação em refluxo variável objetivando um destilado de composição fixa, especificamente para o sistema UF_6-HF não apresenta pois, qualquer interesse prático.

Optando-se então para a purificação do hexafluoreto de urânio por meio de uma instalação de destilação em batelada, com retificação em refluxo constante, elabora-se inicialmente o projeto, numa abordagem global, através do modelo tradicional dos estágios de equilíbrio e, em seguida, realiza-se a passagem gradual para o modelo de contacto contínuo analisando-se especificamente a coluna com enchimento. Isto porque esse dispositivo de separação é constituído de um leito poroso em condições de permitir o íntimo contacto entre as fases líquida e gasosa, de tal modo que as forças motoras da separação correspondam justamente às diferenças de concentrações dessas fases distribuídas continuamente ao longo de toda a coluna.

Na elaboração da análise por estágios de equilíbrio são levados em conta os dados e as correlações do equilíbrio líquido-vapor apresentados no capítulo anterior e expressos pelo conjunto de equações (3.45), (3.46), (3.47) e (3.48) para a mistura binária UF_6-HF . Nessas equações, a identificação das concentrações molares do vapor y em equilíbrio com as do líquido x , assim como da inclinação da curva de equilíbrio m referentes ao estágio de equilíbrio considerado ou da condição examinada, será feita através de índices relacionados sempre ao componente mais volátil a saber, o fluoreto de hidrogênio.

A curva de operação para um processo descontínuo é obtida na mesma sequência da desenvolvida para a seção de retificação de uma coluna que opera continuamente. Face às peculiaridades agressivas da mistura fluorídrica, implicando numa grande dificuldade do manuseio em fase líquida, optou-se pelo uso de um condensador parcial que possibilita a retirada da coluna do material destilado D na forma gasosa. A composição desse vapor y_D está em equilíbrio com o refluxo líquido l_R de composição x_R segundo

$$y_D = K_{HF} x_R \quad (4.7)$$

onde K_{HF} é o coeficiente de distribuição em relação ao fluoreto de hidrogênio nas

condições de pressão, temperatura e pressão do condensador.

Empregando-se o diagrama de McCabe-Thiele como suporte de cálculos e admitindo-se hipoteticamente a constância dos fluxos de vapor e líquido em contracorrente na coluna devido às razões já apresentadas no item (4.2), tem-se

$$L_1 = L_R = L \quad (4.8)$$

$$V_0 = V_N = V \quad (4.9)$$

ou seja, a relação de refluxo interna definida pela razão dos fluxos líquido e vapor por L/V também será constante. Essa relação de refluxo, com auxílio do balanço de material global no condensador, pode ser posta agora em termos da relação de refluxo externa R , que corresponde à razão dos fluxos L_R/D , através da equação

$$\frac{L}{V} = \frac{R}{R+1} \quad (4.10)$$

Estabelecendo-se então dois balanços de massa, um global e outro para o componente mais volátil entre uma seção genérica e o topo da coluna, que são dados por

$$V = D + L \quad (4.11)$$

$$V y = D y_D + L x \quad (4.12)$$

chega-se a equação da curva de operação na forma

$$y = \left(\frac{y_D}{R+1} \right) + \left(\frac{R}{R+1} \right) x \quad (4.13)$$

Nessa equação y e x podem representar não somente as composições internas dos dois fluxos em contracorrente numa seção qualquer da coluna, como também as composições dos fluxos em contracorrente no refeedor e na base do condensador.

Operando-se a coluna com refluxo constante, a equação (4.13) é representada por uma reta de operação para todo o conjunto de separação, compreendendo o condensador, a coluna de enchimento e o refeedor. Como uma especificação normal de variáveis de projeto inclui a relação de refluxo externa R , a composição inicial da carga x_{0i} e a composição final do destilado y_{Df} , pode-se então determinar através da reta de operação, as composições dos fluxos que entram e saem da coluna com enchimento durante todo o desenrolar da destilação em batelada.

Para estimar-se de antemão qual a relação de refluxo externa a ser especificada, deve-se efetuar antes de tudo uma análise do equilíbrio líquido-vapor em

questão. Como ponto de referência usa-se comumente uma das condições limites de operação da coluna, qual seja, a relação de refluxo externa mínima R_{MIN} , que representa a menor relação de refluxo externa que a unidade pode admitir para uma determinada carga. Da equação (4.10) pode-se concluir que R será mínima quando a razão L/V assim o for, a qual por sua vez corresponde a inclinação da reta de operação. A relação de refluxo externa mínima será então determinada pelo menor valor que a relação L/V pode admitir. Na Figura (4.2) observa-se que a inclinação da reta de operação depende das composições do vapor y_{0i} em equilíbrio no refeedor com o líquido de composição x_{0i} no instante inicial de operação e também da composição da mistura azeotrópica ($y_a = x_a$) formada entre o hexafluoreto de urânio e o fluoreto de hidrogênio, ou

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{MIN} = \frac{y_a - y_{0i}}{x_a - x_{0i}} \quad (4.14)$$

Nota-se portanto que para diferentes composições de carga, o ponto (x_{0i}, y_{0i}) irá mudar, assim como alterando-se as condições de operação isobárica da coluna, o ponto (x_a, y_a) também se modificará.

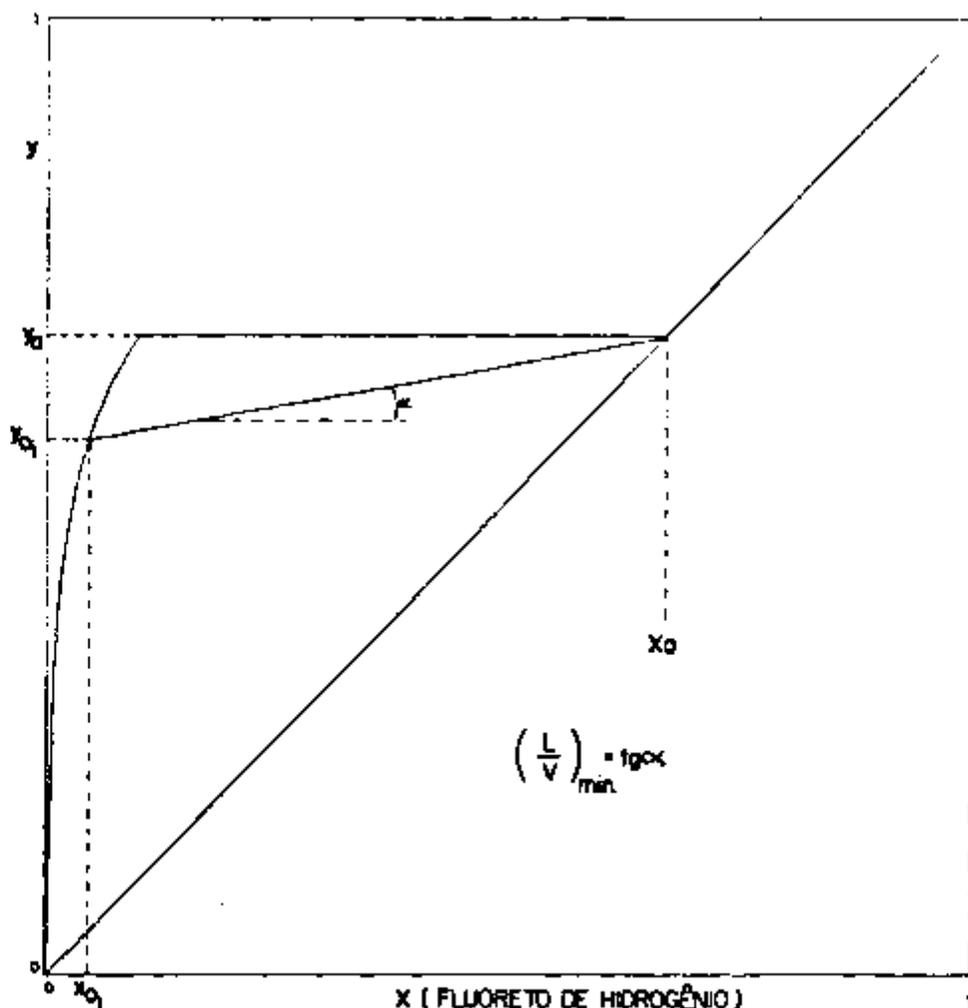


FIGURA 4.2 - Determinação da Relação de Refluxo Mínima.

Quando a carga apresenta composições próximas ou dentro da região de imiscibilidade, R_{MIN} será muito pequena ou nula, enquanto que para cargas contendo traços de fluoreto de hidrogênio R_{MIN} assumirá valores muito altos. Via de regra, a relação de refluxo a ser adotada varia de 1,5 a 10 vezes o valor mínimo [10]. Para relações de refluxo altas, tem-se normalmente uma perda menor de hexafluoreto de urânio no destilado impuro, mas em contrapartida gasta-se mais energia nos trocadores de calor. Em vista disso, determinou-se, para diversas relações de refluxo, a fração de material impuro retirada da coluna, e chegou-se a conclusão que, devido basicamente à forma da curva de equilíbrio do sistema UF_6-HF , pode-se perfeitamente trabalhar com valores de R baixos. A adoção de $R = 2$ para efeito de projeto torna-se bastante conservativa e interessante sob o ponto de vista de dimensionamento dos equipamentos, enquanto que a operação da coluna com $R = 1,5$ é perfeitamente adequada [72].

Outra condição de operação limite muito importante na coluna de destilação é a correspondente ao número mínimo de estágios teóricos N_{MIN} necessário para a separação da mistura UF_6-HF , o qual é determinado quando a coluna opera em refluxo total, isto é, sem extração nenhuma de material. Nesse caso, sendo o fluxo do destilado nulo ($D = 0$), a relação de refluxo externa se torna infinita ($R = \infty$) e a equação (4.13), que representa a reta de operação, se confunde com a diagonal do diagrama de McCabe-Thiele, representada por $y = x$. Então, para obter-se o número mínimo de estágios de equilíbrio, basta considerar a curva de equilíbrio e dois pontos extremos na reta de operação, representados, de um lado, pela especificação final de fluoreto de hidrogênio em hexafluoreto de urânio x_{0f} , e de outro, pela concentração inicial do destilado y_{0i} . Como a presença de fluoreto de hidrogênio na carga normalmente se apresenta com relativa intensidade, essa última concentração será admitida como sendo a composição azeotrópica.

Construindo-se então uma unidade separativa com $N + 2$ estágios de equilíbrio, número esse igual ou superior a N_{MIN} , a correspondência entre o material destilado e o residual no refeedor durante a etapa de processamento entre uma operação em refluxo total até o estabelecimento do refluxo constante, poderá ser melhor compreendida pelo equacionamento de uma coluna de destilação em batelada com relação de refluxo variável. Este período, entretanto, em termos práticos pode ser bastante reduzido de modo a não ser considerado nos cálculos.

Além disso, após estabelecer o refluxo constante, é possível perfeitamente empregar-se a equação de Rayleigh, para o cálculo da massa final de material residual no refeedor M_f com a composição final pré-fixada x_{0f} , dada por

$$\ln \left(\frac{M_i}{M_f} \right) = \int_{x_{0f}}^{x_{0i}} \frac{dx_0}{x_0 - x_0^*} \quad (4.15)$$

e que necessita do conhecimento da carga inicial M_i e da respectiva composição x_{0i} . Na

realidade, no presente caso x_{0i} deve ser a concentração de fluoreto de hidrogênio no refulvador após a etapa de transição entre o refluxo total e o refluxo constante, mas considera-se para efeito de cálculos essa variação desprezível.

Para a aplicação da equação de Rayleigh, a composição x_D sempre corresponderá ao ponto de intersecção da reta de operação com a diagonal do diagrama $x_D = y_D$. Logo, para se efetuar a integral da equação (4.15), deve-se estabelecer simplesmente a relação entre x_D e x_0 , através da aplicação do método de McCabe-Thiele considerando-se sempre os $N + 2$ estágios de equilíbrio da coluna. Atuando-se de maneira iterativa em x_D e reduzindo-se progressivamente seu valor, determina-se para cada mudança de x_D o valor de x_0 correspondente, conforme indicado para alguns pontos na Figura (4.3) admitindo-se três estágios teóricos de equilíbrio. Ou seja, opera-se

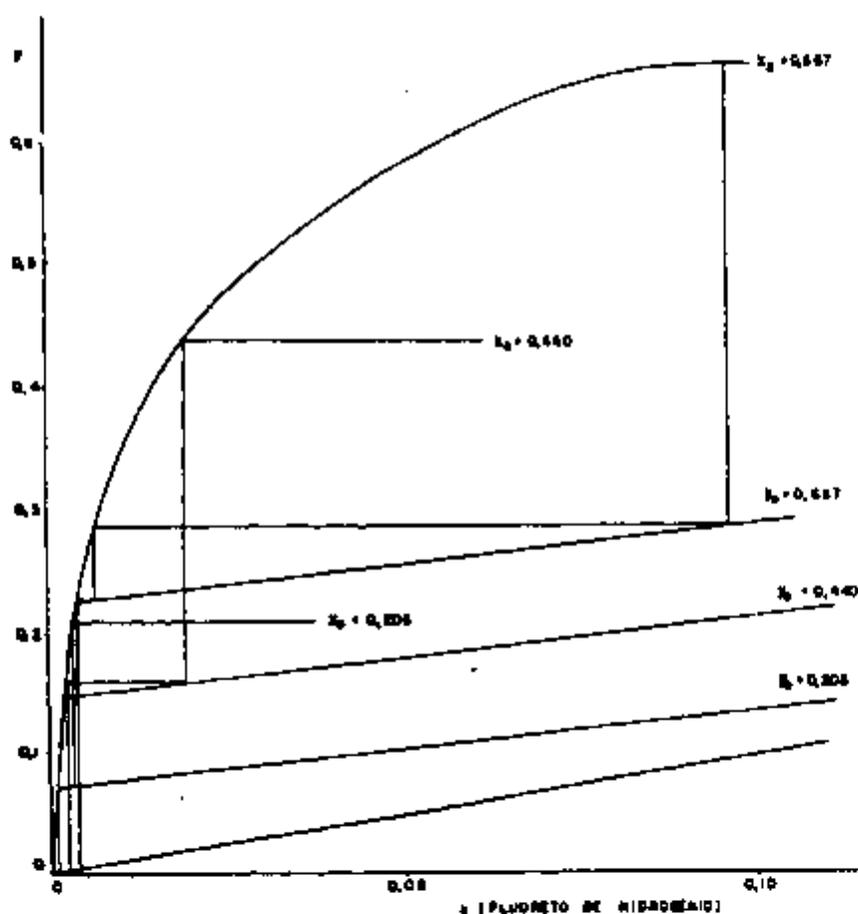


FIGURA 4.3 - Operação da Unidade em Refluxo Constante.

uma coluna de destilação em batelada com $N + 2$ estágios e a cada intervalo de tempo determina-se as composições dos produtos de tópo e de fundo. Mantendo-se a relação de refluxo constante, as retas de operação são paralelas umas às outras, sendo traçadas desde o ponto azotrópico até quando a composição do destilado estiver dentro das especificações requeridas.

Através de um balanço de massa em relação ao tempo, envolvendo o início e

fim de operação, pode-se estimar também, a composição média do destilado \bar{x}_D pela equação

$$\bar{x}_D = \frac{M_i x_{0_i} - M_b x_{0_b}}{M_i - M_b} \quad (4.16)$$

Especificamente para o caso de uma mistura do tipo UF_6 -HF, tal determinação reveste-se de importância em razão da possibilidade de aplicação do processo de purificação por sublimação em vácuo para a quebra da mistura azeotrópica. O conhecimento da composição média do destilado permite então que se tenha noção da quantidade de hexafluoreto de urânio disponível para uma nova carga a ser redestilada.

Outro parâmetro importante susceptível de ser calculado é o tempo de destilação θ gasto pela unidade de separação para trazer o material contido no refeedor de uma concentração inicial x_{0_i} até o final x_{0_b} mantendo-se constante a relação de refluxo. Denotando-se por I a integral da equação (4.15) e tendo-se em conta que:

$$\theta = \frac{M_i - M_b}{D} \quad (4.17)$$

chega-se a expressão

$$\theta = \frac{M_i (R+1)}{V} \left[\frac{\exp(I) - 1}{\exp(I)} \right] \quad (4.18)$$

Ao tempo de destilação assim determinado, o qual representa somente o tempo de separação das impurezas voláteis em refluxo constante, deve-se somar todos os tempos envolvidos na operação completa de um ciclo de carga, quando se tem por objetivo o cálculo do tempo total real da batelada e conseqüentemente a capacidade anual da instalação. Entre esses tempos pode-se destacar o tempo de retirada do hexafluoreto de urânio puro do sistema, o tempo de limpeza das linhas, o tempo gasto para o carregamento do refeedor, aquecimento e estabilização da coluna em refluxo total e o tempo de passagem de refluxo total para constante se o mesmo não for desprezível.

Considera-se como sendo o final da operação em batelada, o instante em que os fluoretos pesados menos voláteis do que o hexafluoreto de urânio, e que o impurificam, surgem no topo da coluna. Nesse instante, interrompe-se a saída da coluna e prepara-se a mesma para o recebimento de uma nova carga. Quando, entretanto, a massa desses fluoretos alcançar determinadas quantidades ou níveis de radiação próprios, a seqüência de carga e retirada de material deve ser suspensa, estabelecendo-se então um novo esquema de atividades.

4.4 - Dimensionamento da Coluna de Enchimento

Uma coluna de enchimento constitui um equipamento ideal, não só para se

trabalhar com sistemas corrosivos, justamente pela facilidade do emprego de enchimento quimicamente resistente, como para usos em instalações de pequeno e médio portes, onde a quantidade de líquido retida na coluna é pequena e se tem necessidade de pequenas perdas de carga para operação da coluna.

Ao contrário de uma coluna de pratos, em que os estágios de separação no equilíbrio são perfeitamente delimitados, uma coluna de enchimento apresenta como característica principal uma distribuição uniforme de propriedades físico-químicas ao longo de seu comprimento. Todavia, para que uma coluna com enchimento efetivamente atue como um dispositivo de transferência de massa do tipo contacto contínuo entre fases, deve-se satisfazer uma série de requisitos quando do seu dimensionamento, da sua fabricação e operação.

O primeiro aspecto fundamental a ser estabelecido reside na determinação da melhor região de trabalho, de maneira a evitar-se problemas de inundações, a saber, de pontos onde as fases líquida e gasosa tornam-se totalmente contínuas nas cavidades do enchimento, fazendo diminuir significativamente a eficiência da coluna de separação. Deve-se projetar uma coluna com enchimento que realmente promova o contacto efetivo entre as fases, sem a ocorrência de inundações e em condições de possibilitar a separação desejada para um refluxo especificado.

Em linhas gerais, um fluxo gasoso através de um leito com enchimento seco apresenta um gradiente de separação entre um extremo e outro do percurso que depende em grande parte do tamanho e do tipo de enchimento e da velocidade do gás. Numa coluna vertical de enchimento, com o vapor escoando de baixo para cima, quando é adicionado a esse sistema um fluxo líquido em contracorrente, a perda de carga aumenta gradativamente. Ao mesmo tempo, o regime de escoamento que nessas circunstâncias determina o tipo de transferência de massa, passa de laminar, onde predomina a difusão molecular, para um regime turbulento com difusão turbilhonar. À medida que o fluxo líquido aumenta, os espaços vazios para escoamento gasoso diminuem e a perda de carga eleva-se ainda mais. Uma vazão líquida baixa não produz um perfeito umedecimento do material de enchimento, gerando assim uma baixa taxa de transferência de massa entre as fases, mas uma vazão líquida alta em relação ao fluxo gasoso, também pode provocar transtornos no funcionamento da coluna ocasionando inundações e diminuindo o contacto entre as fases. Por outro lado, fluxos gasosos altos também causam no enchimento um umedecimento parcial devido à formação de canalizações preferenciais que novamente diminuem a transferência de massa.

Dessa maneira deve-se determinar, numa primeira etapa de cálculos, a faixa ideal para as velocidades das correntes líquida e gasosa. Tal procedimento está associado diretamente ao estabelecimento da capacidade da coluna de enchimento e implica basicamente na determinação do diâmetro da coluna, dimensão esta calculada através do uso de princípios da fluidodinâmica que em última análise especifica as velocidades permissíveis das fases no leito sem o aparecimento de problemas de inundações. É prática usual efetuar o cálculo das densidades de fluxo superficial de

inundação pelo emprego de correlações baseadas inicialmente nos trabalhos experimentais de SHERWOOD *et al.* [83], as quais, mais tarde ampliadas e aperfeiçoadas por pesquisadores [57], apresentam-se atualmente na forma de equações perfeitamente ajustadas e generalizadas, que podem ser aplicadas para qualquer fluido e para diversas amplitudes de operação. Uma dessas equações, com excelente concordância nas regiões de refluxo em que se realiza a destilação de hexafluoreto de urânio, deve-se a SAWISTOWSKI [19] e apresenta a forma

$$V_1 = \left[\frac{g \rho_L \rho_V}{F \left(\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}} \right)^{0,2}} \exp \left(-4 H^{1/4} \right) \right]^{0,5} \quad (4.19)$$

onde V_1 representa a densidade de fluxo superficial de inundação do gás ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), g é a aceleração da gravidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$), ρ_V e ρ_L são as respectivas densidades das fases vapor e líquida ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), μ_L é a viscosidade dinâmica da fase líquida do fluido de processo e μ_{H_2O} é a viscosidade dinâmica da água, ambas ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) determinadas na mesma temperatura. A grandeza H é definida por:

$$H = \frac{L}{V} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{0,5} \quad (4.20)$$

sendo L/V a relação de refluxo interna no leito e a quantidade F corresponde ao fator de empacotamento do enchimento dado pela relação

$$F = \frac{a_t}{\epsilon^3} \quad (4.21)$$

onde a_t é a área superficial do enchimento por unidade de volume ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) e ϵ é a fração de espaços vazios do leito.

A equação (4.19), segundo CHEN [19] permite a determinação da densidade de fluxo superficial de inundação na faixa de ($0,01 < H < 6$), desde que a relação de refluxo seja especificada dentre as variáveis de projeto. A região ótima de operação para a densidade de fluxo superficial está geralmente compreendida entre 50 a 70% do valor limite da inundação, embora o emprego de porcentagens de inundação maiores podem ser adequadas. Nesse sentido ECKERT [26] salienta que nunca se deve operar uma coluna acima de 90% da inundação, a menos que se tenha uma instrumentação tão sensível que permita manter o gradiente de pressão sem ultrapassar o valor máximo pré-estabelecido.

Uma vez determinado o fluxo gasoso limite para a não ocorrência de inundação, calcula-se o diâmetro da coluna d através da expressão

$$d = \left(\frac{4V}{\pi P V_T} \right)^{0,5} \quad (4.22)$$

na qual V é o fluxo de massa gasoso ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), P a porcentagem de inundação adotada e V_T a densidade de fluxo superficial gasoso de inundação ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Conhecendo-se o diâmetro da coluna e fazendo-se as devidas correções nos fluxos devido à necessidade de compatibilizar o valor calculado com os tubos padronizados disponíveis no mercado, pode-se estabelecer agora a capacidade da instalação, sendo, nesse caso, importante considerar o levantamento de todos os tempos envolvidos diretamente na duração da batelada.

A determinação do diâmetro da coluna, no entanto, é obrigatoriamente precedida de uma adequada seleção do enchimento. Nesta escolha deve-se levar em consideração os diversos aspectos ligados à forma, ao tamanho do enchimento, a facilidade e os custos de fabricação, e principalmente, os coeficientes de transferência de massa e grau de molhabilidade do enchimento, os quais afetam diretamente a capacidade, eficiência, flexibilidade e perda de carga do leito. A natureza da superfície do material do enchimento e propriedades físicas do líquido influem na molhabilidade, e de um modo geral, quanto mais molhada a superfície, maior é a eficácia de transferência de massa para um mesmo tamanho de enchimento.

Quando a corrosão é um fator adicional a ser considerado, o enchimento de material plástico pode ser preferido em relação ao metálico, por ser normalmente mais barato. Todavia, no presente caso, apesar das fases serem constituídas de fluidos agressivos, o emprego de anéis fabricados com fluorcarbonos altamente resistentes como, por exemplo, o teflon, não foi cogitado por apresentar um grau de molhabilidade muito baixa.

O conhecimento da eficiência com que o enchimento efetua a transferência de massa também permite prever a altura de uma coluna. Por isso, em projetos de equipamentos onde a difusão se deve às diferenças de concentrações que existem entre o interior das fases e suas interfaces, é necessário saber qual é a taxa de transferência de massa de cada componente nas fases que operam em contacto contínuo. Um dos métodos mais comumente empregados no levantamento dessa velocidade requer a determinação das chamadas unidades de transferência, de conceituação análoga aos estágios de equilíbrio. Como, de um modo geral, numa destilação o soluto (no caso, o fluoreto de hidrogênio) se desloca da fase líquida para a fase vapor, tem-se observado experimentalmente que a resistência à transferência de massa ocorre na fase vapor, e é ela que controla o processo de difusão. Em vista disso, o cálculo da altura de um leito de enchimento Z , se resume na estimativa do número de unidades de transferência da fase gasosa N_{OG} e da altura dessa unidade de transferência H_{OG} , pois Z é expresso por

$$Z = N_{OG} H_{OG} \quad (4.23)$$

Nessa equação o número de unidades de transferência N_{OG} é equivalente aos N estágios teóricos de equilíbrio já determinados, ou pode ser reavaliado por meio da integral da expressão

$$N_{OG} = \int_{y_0}^{y_N} \frac{dy}{y^* - y} \quad (4.24)$$

na qual y representa a fração molar do fluoreto de hidrogênio na fase gasosa que está em contacto com a fase líquida de composição x , num ponto qualquer da coluna com enchimento e, portanto, na reta de operação, y^* é a concentração de equilíbrio correspondente a essa fase líquida, e y_0 e y_N são as respectivas composições do vapor no fundo e no topo da coluna.

Quanto à altura de uma unidade de transferência, esse parâmetro é calculado normalmente pela equação

$$H_{OG} = \frac{V_M}{K_G a} \quad (4.25)$$

em que V_M é a densidade de fluxo molar total da fase gasosa ($\text{kgmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), K_G é o coeficiente global de transferência de massa dessa fase ($\text{kgmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) e a é a área interfacial efetiva de transferência de massa por unidade de volume ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) do dispositivo de contacto contínuo.

O relacionamento entre o coeficiente global K_G e os coeficientes individuais de transferência de massa das fases gasosa k_G e líquida k_L é válido quando se admite um tratamento para soluções diluídas de fluoreto de hidrogênio em hexafluoreto de urânio, assim como, quando a transferência de massa ocorre por difusão molecular, e no caso específico da destilação, existe um processo de contradifusão equimolecular. Numa destilação binária adiabática desse tipo, o fluxo molar total é nulo, uma vez que do balanço energético resulta a necessidade de um mol de fluoreto de hidrogênio ser transferido da fase líquida para a vapor, para que um mol de hexafluoreto de urânio possa ser transferido no sentido oposto. Tais suposições não trazem fielmente a realidade tendo em vista que não se tem necessariamente uma destilação adiabática, nem tão pouco a curva de equilíbrio trata-se de uma linha reta, e a difusão turbilhonar compete obstinadamente com a molecular.

Apesar desses inconvenientes, é prática usual de projeto o emprego do método considerado e frequentemente os mencionados problemas são contornados ou minimizados efetuando-se o cálculo da altura da coluna Z a partir da equação

$$Z = V_M \int_{y_0}^{y_N} \left(\frac{1}{k_G a p} + \frac{m}{k_L a p_m} \right) \frac{dy}{y^* - y} \quad (4.26)$$

na qual a densidade de fluxo molar V_M é considerada constante, k_G representa o coeficiente de transferência individual da fase gasosa ($\text{kgmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), k_L o da fase líquida ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), p a pressão de operação do sistema (Pa), ρ_m a densidade molar média da fase líquida ($\text{kgmol} \cdot \text{m}^{-3}$) e a a área interfacial efetiva de transferência de massa ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$).

Os coeficientes individuais de transferência de massa apresentam seus valores dependentes de um dado sistema com propriedades físico-químicas próprias e para determinadas condições hidrodinâmicas de escoamento do fluido de processo. Contudo, a previsão teórica desses coeficientes é envolvida por uma série de dificuldades, seja na avaliação exata da área interfacial, seja na eliminação dos efeitos de entrada das fases no dispositivo de separação e, principalmente, na determinação do coeficiente de transferência individual de uma fase sem a interferência da outra, em razão da aditividade das resistências de transferência de massa de ambas as fases.

Em vista dessa inadequação à realidade dos fatos os projetistas de equipamentos de contacto, como colunas de enchimento, apoiam-se e recomendam o uso de correlações empíricas [72]. Nesse sentido, dentre as várias equações sugeridas na literatura, uma boa generalização, válida para sistemas não ideais, da estimativa dos coeficientes de transferência individuais é representada pelas seguintes equações desenvolvidas por ONDA *et al.* [70]

$$k_L = 0,0051 \left(\frac{\rho_L}{\mu_L g} \right)^{-1/3} \left(\frac{L}{a \mu_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\nu_L}{\rho_L D_L} \right)^{-0,50} \left(a_t D_p \right)^{0,4} \quad (4.27)$$

$$k_G = 5,23 \left(\frac{a_t D_v}{RT} \right) \left(\frac{V}{a_t \mu_v} \right)^{0,7} \left(\frac{\mu_v}{\rho_v D_v} \right)^{1/3} \left(a_t D_p \right)^{-2,0} \quad (4.28)$$

onde L é a densidade de fluxo líquido e V a densidade de fluxo gasoso ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D_p o tamanho nominal (m) do enchimento escolhido, g a aceleração da gravidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$), T a temperatura absoluta (K), R a constante dos gases ($\text{J} \cdot \text{kgmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), μ_L e μ_v , ρ_L e ρ_v , D_L e D_v , a viscosidade dinâmica (Pa.s), a densidade ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e a difusividade do fluoreto de hidrogênio em hexafluoreto de urânio ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) nas fases líquida e gasosa respectivamente. Os autores dessas correlações advertem que na equação (4.28) a constante 5,23 deve ser substituída para 2,00 em enchimentos com diâmetros nominais inferiores a 15 milímetros.

Nas equações (4.27) e (4.28), a_t representa a área superficial do enchimento e a , a área interfacial efetiva. A estimativa dessa área real de contacto entre as duas fases numa coluna com enchimento é muito difícil de ser estabelecida e, apesar do fato de que não deve ser confundida com a área molhada do enchimento, pode ser considerada semelhante, pois ambas dependem do tipo do recheio e da quantidade

de líquido na coluna, isto é, dos fluxos líquido e gasoso das fases em contracorrente. Com essa hipótese de equivalência, ONDA *et al.* [69] obtiveram a seguinte equação que permite avaliá-la conhecendo-se a área superficial do enchimento e as condições de escoamento dos fluidos no leito poroso:

$$a = a_t \left\{ 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0,75} Re^{0,7} Fr^{-0,05} We^{0,2} \right] \right\} \quad (4.29)$$

onde σ é a tensão superficial da fase líquida [$N.m^{-1}$], σ_c a tensão superficial crítica do material de que é fabricado o enchimento [72], Re o número de Reynolds , Fr o número de Froude, e We o número de Weber, dados respectivamente por

$$Re = \frac{L}{a_t \nu_\ell} \quad (4.30)$$

$$Fr = \frac{L^2 a_t}{\rho_\ell g} \quad (4.31)$$

$$We = \frac{L^2}{\rho_\ell \sigma a_t} \quad (4.32)$$

A complementação do projeto da coluna com enchimento pode então ser feita, após a determinação do diâmetro e da altura da coluna, através da especificação e do cálculo de outros aspectos pertinentes, tais como a perda de carga que o leito oferece e a quantidade de material líquido e gasoso retida nas cavidades. Além disso, objetivando a eliminação de canalizações preferenciais para maximizar a transferência de massa, pode considerar-se a colocação de distribuidores de líquido, a serem posicionados na coluna segundo normalmente recomendações de ordem prática apropriadas para cada tipo e tamanho de enchimento.

4.5 - Dimensionamento dos Trocadores de Calor

A produção do vapor e do líquido que escoam através da coluna de enchimento é realizada pelo refulvedor e condensador respectivamente, com o fim de estabelecer um fluxo em contracorrente adequado, fiel a uma relação de refluxo interna pré-fixada, e de tal modo que a transferência de massa possa efetuar-se da melhor maneira possível dentro das condições ideais do processo. Em razão disto, o dimensionamento desses equipamentos reveste-se de uma importância muito grande e dele depende o bom êxito operacional da unidade de separação.

Como já foi mencionado, o refulvedor se encontra no extremo inferior da coluna constituindo assim, o estágio inicial de separação (0), o qual deve permitir a ebulição controlada da mistura UF_6-HF , de modo a gerar o vapor para ser encaminhado à coluna de enchimento e receber da mesma o refluxo líquido. O projeto é desenvolvido no sentido de se obter uma ebulição dita saturada, em piscina, com nucleação

e franco despreendimento de bolhas, e, dessa maneira, possibilitar que o refulvedor atue como um verdadeiro estágio de separação, no qual o vapor liberado se encontra efetivamente em equilíbrio com o material líquido nele contido.

Face a essa exigência, a temperatura da parede interna do refulvedor, na região de aquecimento, deverá permanecer sempre superior a temperatura de saturação do fluido interno. Esse fluido é inicialmente constituído de uma mistura de hexafluoreto de urânio com diversos tipos de contaminantes, dentre os quais, o fluoreto de hidrogênio, e essa mistura, com o andamento do processo de destilação, vai perdendo gradativamente os componentes voláteis, de modo que vão permanecer no refulvedor o hexafluoreto de urânio e os fluoretos mais pesados. Para fins de dimensionamento do refulvedor, entretanto, vai-se considerar que a ebulição deve ser mantida somente para a evaporação da mistura UF_6-HF , desprezando-se os efeitos na carga térmica dos compostos leves e pesados.

Existem diversos dispositivos que podem realizar essa tarefa, e dentre os trocadores de calor mais simples, escolheu-se inicialmente um refulvedor tipo caldeira, com o fornecimento de energia sendo feito pelas paredes do vaso por meio da circulação de um fluido quente na sua parte externa. Apesar de eficiente, esse equipamento apresenta certas impropriedades quanto à transferência de calor, a qual se dá assim através de uma área variável no decorrer da batelada, gerando no material estrutural do refulvedor inúmeros problemas de corrosão associados às variações térmicas cíclicas do sistema. Com o propósito de evitar esses inconvenientes, projetou-se um novo refulvedor utilizando tubos de aquecimento horizontais totalmente imersos no líquido e formando portanto uma área fixa de troca térmica.

As bases fundamentais dos cálculos de projeto em ambos os tipos de refulvedores são análogas e devem levar em conta a quantidade total de calor Q_R (W) que escoo através de uma área de troca térmica. Especificamente, para um sistema contendo tubos de aquecimento imersos no líquido do refulvedor convém estabelecer como referência a área externa A_e (m^2). Então a quantidade de calor Q_R que escoo através dessa área é dada pela equação:

$$Q_R = A_e u_{Te} \Delta T_m \quad (4.33)$$

onde u_{Te} representa o coeficiente global de transferência de calor ($W.m^{-2}.K^{-1}$) referido a área externa, e ΔT_m , a diferença média de temperatura (K) entre o fluido de aquecimento interno do tubo T_{λ} e a temperatura de saturação do fluido externo de processo líquido $T_{\delta e}$, expressa por

$$\Delta T_m = T_{\lambda} - T_{\delta e} \quad (4.34)$$

Se o fluido térmico a ser utilizado no interior dos tubos de aquecimento transferir energia pela simples condensação de seus vapores saturados, a equação

(4.34) aplica-se em sua plenitude. Todavia, se a transferência de calor se der por variação de seu calor sensível, um valor médio logarítmico dessa diferença deve ser considerado, tal como

$$\Delta T_{mL} = \frac{(T_{i1} - T_{i2})}{\ln \left(\frac{T_{i1} - T_{de}}{T_{i2} - T_{de}} \right)} \quad (4.35)$$

onde T_{i1} e T_{i2} representam as temperaturas de entrada e saída, respectivamente, do fluido quente.

No caso do refervedor idealizado tratar-se de um tubo cilíndrico com fundo abaulado, face ao seu grande diâmetro nominal em relação a espessura do vaso, as áreas interna e externa de troca térmica representam valores extremamente próximos, podendo-se então admitir, para efeito de projeto, que a transferência de calor para a ebulição se faz em piscina através de uma superfície plana de área total equivalente A . Tal procedimento é perfeitamente adequado em razão de ter-se observado experimentalmente que, em geral, a geometria não é um fator determinante na transferência de calor na ebulição em piscina [64]. Essa observação encontra sua justificação no fato de que a energia transferida depende principalmente da formação de bolhas e da agitação do fluido de processo, que por sua vez dependem da área superficial total e não do contorno dessa superfície. No caso da transferência de calor ocorrer pelas paredes de tubos de aquecimento, a diferença entre as áreas interna e externa de troca térmica é acentuada e portanto devem ser considerada.

O coeficiente global de transferência de calor u_{Te} referido à área externa de troca térmica para o escoamento de energia através de uma parede de um tubo aquecido interiormente por convecção, devido a condensação de vapores ou a perda de calor sensível, e resfriado exteriormente também por convecção, o qual provoca a ebulição em piscina do fluido de processo, é dado por

$$u_{Te} = (R_i + R_p + R_e + R_f)^{-1} \quad (4.36)$$

onde R_i representa a resistência de transferência de calor por convecção do fluido quente interno, R_p , a resistência térmica por condução através das paredes do próprio tubo e, R_e a resistência por convecção do fluido de processo. O termo R_f , por outro lado, corresponde à resistência térmica de incrustação de partículas resultantes da interação entre os fluidos e o material utilizado na construção do refervedor, ou mesmo de depósitos aderentes que se formam na superfície do equipamento. Essa resistência pode ser decomposta em duas parcelas, uma de incrustação externa do tubo R_{fe} devida a ação do ambiente fluorídrico, e uma interna R_{fi} referente ao fluido quente, as quais estão relacionadas entre si pela expressão

$$R_f = R_{fe} + R_{fi} \left(\frac{A_e}{A_i} \right) \quad (4.37)$$

em que A_i vem a ser a área interna de troca térmica do tubo de aquecimento, e A_e a sua área externa.

Tendo em vista que o hexafluoreto de urânio é um material bastante reativo, é possível que se produzam películas de produtos de corrosão ou de decomposição, as quais poderiam provocar um aumento crescente no valor de R_{fe} depois de certos períodos de operação, e assim alterar significativamente as propriedades de transferência térmica do referedor. Todavia, tem-se observado na prática que superfícies de materiais especiais resistentes a meios fluorídricos agressivos, previamente polidas e tratadas, são corroídas, mas apresentam um baixo grau de incrustação, o que permite adotar, numa primeira tentativa, um valor mínimo bastante conservador de R_{fe} , da ordem de $1,7615 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ [92]. Quanto ao fluido quente, como é necessário trabalhar com uma substância química especial tipo fluorcarbono funcionando dentro de um circuito fechado, também se pode utilizar para R_{fi} o mesmo valor recomendado.

A resistência térmica do fluido quente interno R_i é dada através do inverso do coeficiente de transferência de calor por convecção h_i , referido à área externa pela equação

$$R_i = \frac{1}{h_i} \left(\frac{A_e}{A_i} \right) \quad (4.38)$$

assim como a resistência da parede do tubo de aquecimento R_p deve ser corrigida pela razão entre as áreas externa e média de troca de calor segundo

$$R_p = \frac{e_p}{k_p} \left(\frac{A_e}{A_m} \right) \quad (4.39)$$

sendo e_p a espessura (m) do tubo, k_p a condutividade térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) do material que o constitui, e A_m a área determinada pela média aritmética das áreas interna e externa.

Finalmente a resistência térmica por convecção do fluido externo R_e pode ser calculada pela simples inversão do coeficiente de transferência de calor por ebulição h_e . Como a ebulição é, acima de tudo, um processo controlado por diversos fatores, que estão diretamente relacionados com as propriedades físicas próprias de cada interface sólido-líquido, e que ao mesmo tempo interferem, não somente na produção e despreendimento de bolhas, como nas características de circulação do fluido, o estabelecimento de coeficientes de transferência de calor para a ebulição

ficou restrito, durante muito tempo, a sistemas específicos. Recentemente, entretanto, surgiram correlações que, com certas cautelas, possibilitam generalizações. Não obstante, para a estimativa desses coeficientes, é necessário a escolha de um regime de ebulição adequado, e dentre os diferentes tipos optou-se pelo regime de ebulição nucleada, que permite a obtenção de coeficientes de ebulição razoavelmente altos. Na ebulição nucleada saturada plenamente desenvolvida, as bolhas se formam em pequenas cavidades na superfície sólida e se despreendem devido à ação do empuxo, movimentando-se para o interior do líquido. O coeficiente de ebulição é então bastante influenciado pela agitação provocada por essas bolhas, assim como pela energia do vapor nelas transportada. Como uma ebulição em piscina requer que a agitação do fluido de processo seja realizada principalmente pelo movimento das bolhas e por correntes de convecção natural, o coeficiente de transferência de calor para a ebulição nucleada corresponde a composição de dois regimes, o da ebulição convectiva natural e o da ebulição nucleada propriamente dita, de tal modo que o fluxo térmico total é dado por

$$\frac{Q_R}{A_e} = h_e (T_{pe} - T_{\Delta e}) \quad (4.40)$$

O perfeito desenvolvimento do mecanismo da ebulição nucleada, envolvendo a associação desses dois fenômenos, não está ainda suficientemente esclarecido, mas sabe-se que para altas diferenças entre a temperatura da parede externa do tubo de aquecimento T_{pe} e a do líquido de processo admitido saturado $T_{\Delta e}$, a componente de vida somente à ebulição nucleada torna-se dominante, enquanto que esse valor passa a ser relativamente insignificante para diferenças ($\Delta T_e = T_{pe} - T_{\Delta e}$) baixas. Normalmente ao se projetar um refulvedor deseja-se a maximização do coeficiente de ebulição, onde os efeitos da convecção natural tornam-se desprezíveis frente aos da nucleação. Adotando-se tal procedimento, contudo, deve-se evitar a possível ocorrência de ebulição em película, quando então a formação de bolhas é tão rápida, que grande parte da superfície de troca térmica fica recoberta por um filme instável de vapor, aumentando assim a resistência à transferência de calor e diminuindo significativamente o fluxo térmico. Esse ponto máximo de operação em regime de ebulição nucleada pode ser estimado através de numerosas expressões, sendo, a que apresenta menores fluxos para o sistema $UF_6 - HF$, a desenvolvida por NOYES [78] e expressa por

$$\left(\frac{Q_R}{A_e}\right)_{MAX} = 0,144 \rho_v h_{\ell v} \left(\frac{\sigma g}{\rho_\ell}\right)^{1/4} \left(\frac{\rho_\ell - \rho_v}{\rho_v}\right)^{1/2} Pr^{-0,245} \quad (4.41)$$

onde ρ_v e ρ_ℓ representam as densidades do vapor e do líquido respectivamente ($kg.m^{-3}$), $h_{\ell v}$ a entalpia de vaporização ($J.kg^{-1}$), σ a tensão superficial do líquido ($N.m^{-1}$), g a aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$) e Pr o número de Prandtl definido

pela equação

$$Pr = \frac{\mu_L C_{pL}}{k_L} \quad (4.42)$$

Nessa equação μ_L é a viscosidade dinâmica ($Pa.s$), C_{pL} o calor específico à pressão constante ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) e k_L a condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$) da fase líquida. A equação (4.41) todavia, não leva em consideração os efeitos da superfície, pois se baseia fundamentalmente em propriedades termodinâmicas. Isso implica na necessidade do emprego de fluxos térmicos mais conservadores, não se recomendando, portanto, o trabalho em regiões próximas da ebulição em película, onde certamente podem ocorrer acentuados fenômenos de corrosão na superfície de transferência térmica.

No projeto do refervedor é importante também o conhecimento, não só da máxima diferença de temperatura permissível sem que ocorra a ebulição em película, como ainda da mínima diferença de temperatura capaz de produzir a ebulição nucleada. Esse limite inferior pode ser avaliado considerando-se a concorrência entre a nucleação e a ebulição convectiva natural, a qual especificamente para superfícies externas a cilindros horizontais pode ser bem calculada pela equação de Mc ADAMS [64]

$$h_e = \frac{0,53 k_L}{D_e} (Gr Pr)^{1/4} \quad (4.43)$$

onde Pr representa o número de Prandt da fase líquida e Gr o número de Grashof definido pela equação

$$Gr = \frac{D_e^3 \rho_L g \beta_L \Delta T_e}{\mu_L} \quad (4.44)$$

na qual D_e é o diâmetro externo do tubo de aquecimento, g a aceleração da gravidade, β_L o coeficiente de expansão volumétrica do fluido (K^{-1}) e ρ_L , μ_L e k_L representam respectivamente a densidade, a viscosidade dinâmica e a condutividade térmica da fase líquida.

Para a ebulição nucleada, entre diversas correlações desenvolvidas para a estimativa dos coeficientes de ebulição, destaca-se a de Mc NELLY [66] que relaciona o coeficiente de ebulição h_e com o fluxo térmico Q_R/A_e existente entre a superfície sólida e o líquido pela equação

$$h_e = 0,225 \left[\left(\frac{Q_R}{A_e} \right) \left(\frac{C_{pL}}{h_{eLV}} \right) \right]^{0,69} \left(\frac{p k_L}{\sigma} \right)^{0,31} \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right)^{0,33} \quad (4.45)$$

onde p representa a pressão do sistema (Pa), C_{p_L} , σ e ρ_L são respectivamente, o calor específico à pressão constante, a tensão superficial e a densidade da fase líquida, h_{LV} é a entalpia de vaporização e ρ_V é a densidade da fase vapor. Ora, substituindo-se na equação (4.45) o fluxo crítico dado pela equação (4.41), é possível a determinação do máximo gradiente de temperatura em que se dá a ebulição nucleada. A medida que esse fluxo vai diminuindo, a diferença de temperatura ΔT_c vai se reduzindo até o momento em que se igualam os coeficientes de ebulição nucleada com a convectiva natural. Nesse instante, tem-se o ponto inferior de utilização da equação (4.45), que via de regra situa-se entre 10 a 20% do limite máximo, conforme a intensidade da convecção natural [72].

A quantidade de calor Q_R exigida para a operação do refulvador pode ser obtida realizando-se um balanço energético no mesmo, que fornece

$$Q_R = V_0 \left[H_0 - \left(\frac{R}{R+1} \right) h_1 \right] \quad (4.46)$$

sendo H_0 e h_1 as entalpias ($J.kg^{-1}$) dos fluxos de vapor V_0 ($kg.s^{-1}$) que sai do refulvador, e do líquido L_1 que retorna. Como essa corrente líquida que vem da coluna não está necessariamente na mesma temperatura do refulvador, tem-se um consumo de energia para a saturação desse fluxo líquido. Isso permite que praticamente se pode considerar o cálculo da carga térmica do refulvador a partir da expressão

$$Q_R = V_0 h_{LV} \quad (4.47)$$

em que h_{LV} representa a entalpia de vaporização do líquido contido no refulvador em sua temperatura de operação.

Desse modo é possível realizar o dimensionamento de um refulvador que, através da adequada escolha de fluido térmico associado a uma área de transferência de calor, é capaz de assegurar o fornecimento de energia em condições de suprir o processo e de atender eventuais dissipações em equipamentos e nos dispositivos da unidade separativa.

Analogamente, para o estágio superior da coluna $N+1$, por meio de um balanço de massa e um de entalpia, ambos envolvendo o condensador, nos quais são considerados o fluxo do vapor V_N que sai do estágio N da coluna e possui uma entalpia H_N , o fluxo do destilado D também gasoso com uma entalpia H_D e do fluxo líquido L_R com uma entalpia h_R , determina-se a quantidade de calor Q_C que deve ser retirada pelo condensador para promover o refluxo por meio da equação

$$Q_C = D \left[(R+1) H_N - H_D - R h_R \right] \quad (4.48)$$

na qual R corresponde à relação de refluxo externa. Essas entalpias variam com o de

envolvimento da batelada, pois dependem das concentrações respectivas de cada fluxo, e assim a quantidade de energia a ser retirada pelo condensador é modificada com o decorrer da operação. Para o projeto, entretanto, como as entalpias H_D e H_N via de regra apresentam valores muito próximos, pode-se simplificar a equação (4.48) para

$$Q_C = D R h_{LV} \quad (4.49)$$

onde h_{LV} vem a ser a entalpia de vaporização do material condensado na temperatura de saturação de fluido de processo, escolhendo-se para o estudo do dimensionamento do trocador os pontos extremos de carga térmica.

A condensação do vapor ascendente da coluna de destilação pode ser realizada através de diversos tipos de dispositivos e, dentre os inúmeros trocadores de calor que atendem a esse objetivo, optou-se por um condensador de tubo duplo vertical, posicionando no mesmo eixo da coluna, em vista de sua facilidade construtiva e operacional. Condensadores verticais apresentam boas características de transmissão de calor, sendo ideais para o caso em que se tem vapor altamente corrosivo que requer o emprego de tubos fabricados com ligas metálicas especiais. Gases não condensáveis, como o nitrogênio e o fluor, por outro lado, prejudicam o bom funcionamento desses trocadores, pois diminuem significativamente a eficiência de condensação. Todavia, esses gases são rapidamente eliminados logo no início da batelada tendo em vista que os mesmos apresentam baixa solubilidade com o hexafluoreto de urânio e altas pressões de vapor nas temperaturas de operação da unidade.

Com isso é possível a retirada do sistema, pelo topo do condensador, de material na forma gasosa, e o projeto se desenvolve no sentido de que tal equipamento seja capaz de atuar como um estágio de equilíbrio, isto é, como um condensador parcial. Um trocador de calor de tubo duplo funcionando como um condensador parcial permite que o fluido quente se condense no interior do tubo interno, enquanto que o fluido frio escoar pelo espaço anular entre os dois tubos.

A equação básica de projeto, que relaciona a quantidade de calor trocado no condensador é semelhante à equação (4.33) e dada por

$$Q_C = A_e U_{Te} \Delta T_m \quad (4.50)$$

onde A_e representa a área externa de troca de calor do tubo contendo o fluido de processo, U_{Te} é o coeficiente global de transferência de calor referido a essa área externa e ΔT_m é a diferença de temperatura média que atua como força motora no processo de transmissão de calor. Para um condensador de tubo duplo vertical, com o fluido frio escoando num único passo através do canal anular e em contracorrente com o fluxo líquido do fluido de processo condensado no interior do tubo interno,

essa diferença de temperatura é melhor avaliada em termos de diferença de temperatura média logarítmica ΔT_{mL} definida pela expressão análoga a equação (4.35):

$$\Delta T_{mL} = \frac{(T_{e2} - T_{e1})}{\ln\left(\frac{T_{si} - T_{e1}}{T_{si} - T_{e2}}\right)} \quad (4.51)$$

em que agora T_{si} representa a temperatura aproximadamente constante de saturação dos vapores do fluido de processo condensando-se com mudança de fase isotérmica, e T_{e1} e T_{e2} , as respectivas temperaturas de entrada e saída do fluido térmico que circula no canal anular.

Todo o tratamento feito na determinação do coeficiente global de transferência de calor U_{Te} através da equação (4.36) para o referedor é aqui aplicado, assim como o cálculo das resistências térmicas de incrustação R_f pela equação (4.37), de convecção do fluido interno R_i pela equação (4.38), e da parede do tubo interno do condensador R_p pela equação (4.39). A resistência térmica devido a convecção do fluido externo R_e é também considerada como o inverso do coeficiente de transferência de calor desse fluido frio h_e .

Com o objetivo de ter uma retirada de calor mais efetiva, adotou-se o regime turbulento como condição de escoamento dentro do anel líquido formado pelos tubos interno e externo do condensador; nesse caso pode-se utilizar a expressão desenvolvida por SIEDER e TATE [84] para a avaliação do coeficiente de transferência de calor por convecção do fluido frio, que é representada por

$$h_e = \frac{0,027 k Re^{0,8} Pr^{1/3}}{D_H} \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0,14} \quad (4.52)$$

onde Pr corresponde ao número de Prandt, e Re ao número de Reynolds, definido pela equação

$$Re = \frac{D_H v \rho}{\mu} \quad (4.53)$$

sendo μ , k e ρ a viscosidade dinâmica, a condutividade térmica e a densidade respectivamente determinadas na temperatura da mistura, μ_p a viscosidade dinâmica na temperatura da parede, e v a velocidade entre os tubos concêntricos, com todas as propriedades calculadas para o fluido térmico. A equação (4.52) é válida para números de Reynolds superiores a 2000 e a temperatura de mistura, utilizada por muitos projetistas na determinação de valores médios de coeficientes de transferência de calor para trocadores, pode ser rapidamente estimada pela média aritmética das temperaturas de entrada T_{e1} e saída T_{e2} do fluido térmico.

A grandeza D_H representa o diâmetro hidráulico do anulo, que pode ser calculado pela equação

$$D_H = \frac{4 S_m}{P_m} \quad (4.54)$$

em que S_m corresponde a área da seção transversal de escoamento do fluido frio dada por

$$S_m = \frac{\pi}{4} (D_T^2 - D_e^2) \quad (4.55)$$

onde D_T é o diâmetro interno do tubo coaxial externo e D_e o diâmetro externo do tubo interno. A grandeza P_m da equação (4.54) representa o perímetro molhado, que para dois tubos de seção circular concêntricos é dado pela equação

$$P_m = \pi (D_T + D_e) \quad (4.56)$$

chegando-se a um diâmetro hidráulico D_H igual a

$$D_H = D_T - D_e \quad (4.57)$$

Deve-se ter em vista também, que na elaboração da equação da diferença de temperatura média logarítmica ΔT_{mL} , foram admitidas duas importantes hipóteses em sua dedução, a saber: (1) os calores específicos dos fluidos não variam com a temperatura, principalmente, do lado do fluido frio e, (2) os coeficientes de transferência de calor por convecção também são constantes ao longo de todo o trocador de calor. Ora, essa última afirmação é, em geral, mais importante devido aos efeitos de entrada do fluido no condensador, variações da viscosidade do fluido e de sua condutividade térmica, e fundamentalmente a variação de espessura da camada líquida condensada. No sentido de minimização desses efeitos, vai-se empregar coeficientes de transferência de calor médios, devendo-se analisar primeiramente as condições dinâmicas do fluido no extremo inferior de condensador, onde se tem, no interior do tubo de condensação, um fluxo líquido que corresponde ao refluxo L_R em contracorrente com o fluxo de vapor V_N que sai da coluna com enchimento.

A condensação no interior de tubos pode apresentar problemas complexos de difícil tratamento analítico, mas pelo fato de se admitir que (1) o vapor se condensa uniformemente em película sobre toda a superfície do tubo, (2) as dimensões do canal de escoamento D_c não apresentam restrições ao fluxo de vapor nem ao líquido, ou seja, a película se move em regime laminar, impulsionada unicamente pela ação da

gravidade e (3) a diferença de temperatura entre o vapor e a parede é constante; é possível adaptar-se ao presente dimensionamento o estudo clássico desenvolvido para superfícies planas e aplicáveis a uma grande variedade de geometrias. De um modo geral, tem-se comprovado que a espessura da camada na condensação em película depende da forma da superfície, da velocidade de condensação do vapor e das condições dinâmicas da camada líquida, isto é, do seu grau de turbulência.

No caso específico de condensação no interior de tubos, o equacionamento a seguir apresentado é perfeitamente válido para diâmetros internos maiores que 3,175 milímetros [78] pois a velocidade da fase gasosa na entrada de tubos com diâmetros internos menores alcança valores extremamente altos e seus efeitos devem ser então considerados. Justamente com o objetivo de se impedir que a velocidade do vapor interfira de maneira acentuada com a película de condensação é que se evita a operação do condensador num regime de turbulência. Além do que, em regimes turbulentos o coeficientes de transferência de calor por convecção tende a aumentar, o que por um lado melhora a eficiência do condensador, mas por outro lado pode provocar um acréscimo considerável do refluxo líquido. Como abaixo do condensador encontra-se a coluna com enchimentos, refluxos líquidos muito altos podem provocar inundação da mesma, diminuindo drasticamente a eficiência de separação do leito.

Outro aspecto a ser considerado está relacionado com o emprego de altas velocidades gasosas que podem causar inundação e arraste do líquido no condensador, impedindo o fluxo em contracorrente. O limite da velocidade do vapor pode ser obtido através dos trabalhos realizados por DIEHL e KOPPANY [24], os quais determinaram inicialmente um diâmetro interno crítico D_{ic} em função da tensão superficial σ do líquido condensado ($N.m^{-1}$), calculada na temperatura da película, pela equação

$$D_{ic} = 0,3175 \sigma \quad (4.58)$$

que corresponde a um valor acima do qual a velocidade de inundação independe do diâmetro do tubo de condensação. No caso do hexafluoreto de urânio puro, em que a condensação ocorre acima do ponto triplo, o diâmetro interno crítico está sempre compreendido abaixo de 5,6 milímetros. Os mesmos autores na Ref. [24] apresentam ainda uma correlação generalizada para determinação da velocidade superficial de inundação v_1 ($m.s^{-1}$), quando o diâmetro interno do tubo de condensação D_i é igual ou maior que o diâmetro crítico D_{ic} , a qual é expressa por

$$v_1 = 56,6446 \left[\left(\frac{\sigma}{\rho_v} \right)^{0,5} \left(\frac{L}{V} \right)^{-0,25} \right]^{1,15} \quad (4.59)$$

sendo ρ_v a densidade do vapor ($kg.m^{-3}$), σ a tensão superficial do líquido ($N.m^{-1}$) e

(L/V) a relação de refluxo interna. A utilização dessa equação é interessante, por que permite o conhecimento da velocidade de inundação empregando-se somente duas propriedades físicas dos fluidos em contracorrente, a saber, a densidade do vapor e a tensão superficial do líquido, sendo independente do diâmetro do tubo quando se constroem condensadores com diâmetros internos superiores ao crítico.

O tipo de escoamento da fase líquida, por sua vez, pode ser conhecido através do número de Reynolds da camada condensada Re_f , pois a experiência tem demonstrado que (1) em valores de $Re_f < 100$ o regime de escoamento é laminar, (2) em valores de $100 < Re_f < 300$ ocorre o aparecimento de ondulações e (3) em valores de $Re_f > 300$, as ondulações aumentam progressivamente até a faixa de Re_f de 1500 a 2100, quando a condensação é iniciada e se desenvolve de maneira turbulenta. Nas condições em que o número de Reynolds da película, expresso agora pela relação

$$Re_f = \frac{4 D R}{\nu_f \pi D_i} \quad (4.60)$$

é menor do que 100, esse número está associado a uma outra grandeza adimensional, chamada número de condensação Co , dada pela equação

$$Co = 1,47 Re_f^{-1/3} \quad (4.61)$$

onde

$$Co = h_i \left[\frac{\nu_f^2}{k_f^3 \rho_l (\rho_l - \rho_v) g} \right]^{1/3} \quad (4.62)$$

em que h_i corresponde ao coeficiente médio de transferência de calor por condensação, ν_f e k_f são a viscosidade dinâmica e a condutividade térmica do fluido no filme condensado, $D R = L_R$ é o refluxo líquido ($kg.s^{-1}$), g é a aceleração da gravidade, e ρ_l e ρ_v são as densidades das fases líquida e gasosa, respectivamente. As propriedades físicas da película líquida citadas são determinadas na temperatura da película T_f , que para HOLMAN [43] representa simplesmente a média aritmética entre a temperatura de saturação do vapor T_{si} e a temperatura da parede interna T_{pi} , enquanto que Mc ADAMS [64] sugere a seguinte expressão de T_f

$$T_f = T_{si} - \frac{3}{4} (T_{si} - T_{pi}) \quad (4.63)$$

condensação em seu interior está associado com o comprimento C (m) desse tubo pela equação

$$h_i = 0,943 \left[\frac{\rho_L (\rho_L - \rho_V) g h_{\ell v} k_f^3}{C \mu_f (T_{\delta i} - T_{p i})} \right]^{1/4} \quad (4.64)$$

onde $h_{\ell v}$ representa a entalpia de vaporização, as propriedades físicas como a densidade ρ_L , a condutividade térmica k_f e a viscosidade dinâmica μ_f são determinadas na temperatura da película, e ρ_V é a densidade do vapor na temperatura de saturação dos vapores do fluido de processo.

As deduções dessas equações para regime laminar baseiam-se em aprimoramentos de estudos de Nusselt desenvolvidos para o caso em que os efeitos da velocidade do vapor são desprezíveis. Resultados experimentais apresentam, todavia, principalmente para números de Reynolds na faixa de transição de escoamento laminar para turbulento, valores de h_i cerca de 20% acima dos previstos. Assim, também essa teoria considera um perfil de temperatura linear na película de condensado, sem atender a possíveis modificações no balanço energético para a inclusão de uma entalpia adicional devido ao resfriamento da película abaixo da temperatura de saturação, o que certamente ocorre na formação do filme. Considerando então que o efeito da variação da entalpia sensível do condensado, através de seu calor específico, contribui de maneira tão significativa quanto a entalpia de vaporização, BROMLEY [14] introduziu esses efeitos da seguinte forma

$$h'_{\ell v} = h_{\ell v} \left[1 + \frac{0,4 C p_f}{h_{\ell v}} (T_{\delta i} - T_{p i}) \right]^2 \quad (4.65)$$

onde $C p_f$ representa o calor específico do filme líquido na temperatura do filme ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) e $h_{\ell v}$ a entalpia de vaporização ($J.kg^{-1}$) na mesma temperatura.

Considerando-se essas correções na entalpia de vaporização, juntamente com as observações experimentais, para o regime de transição com número de Reynolds da película maiores que 100 e menores que 1800, é conveniente o emprego da relação

$$Co = 1,75 Re_f^{-1/3} \quad (4.66)$$

sendo que na aplicação do número de condensação deve-se usar o coeficiente médio de transferência de calor por condensação relacionado com o comprimento do condensador pela equação

$$h_i = 1,13 \left[\frac{\rho_L (\rho_L - \rho_V) g h_{LV}^3}{C \mu_f (T_{di} - T_{pi})} \right]^{1/4} \quad (4.67)$$

Desta maneira, após a opção por um regime de escoamento com a escolha de um número de Reynolds adequado, pode-se calcular o número de condensação e consequentemente o coeficiente de transferência de calor médio, desde que as propriedades físicas da fase líquida sejam consideradas numa temperatura da película pré-estimada.

O comprimento do condensador, entretanto, para ser avaliado, obriga que a temperatura interna da parede do tubo T_{pi} seja determinada. Seu valor não pode ser arbitrado aleatoriamente, pois está diretamente vinculado ao transporte de energia realizado pelo trocador. Isto implica que, para se relacionar a temperatura do fluido frio T_e , há necessidade de se adequar o sistema de refrigeração do condensador com uma capacidade de absorção de calor compatível com a carga térmica exigida pelo processo. Um balanço entálpico entre os fluidos quente e frio do trocador permite escrever que

$$T_{e2} = T_{e1} + \frac{D R h_{LV}}{w c_p} \quad (4.68)$$

onde T_{e1} e T_{e2} correspondem às temperaturas de entrada e saída respectivamente do fluido térmico, w ao seu fluxo de massa ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), c_p o seu calor específico à pressão constante ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), e D , R , e h_{LV} o fluxo de destilado ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), a relação de refluxo externa e a entalpia de vaporização ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$), respectivamente, do fluido de processo.

O dimensionamento de um condensador de tubo duplo vertical envolve, portanto, um processo iterativo em que se adotam inicialmente certas dimensões para o equipamento e certas características do fluido térmico. A cada passo esses valores são revistos por meio de balanços energéticos globais, na medida que um perfil de temperatura vai sendo estabelecido e o condensador devidamente delineado. O passo final consiste numa compatibilização com os materiais disponíveis no mercado, pois uma aproximação para tubos padronizados e sistemas de refrigeração comerciais é essencial na redução de custos.

5. DESCRIÇÃO E OPERAÇÃO DA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO

5.1 - Introdução

Uma instalação de purificação de hexafluoreto de urânio apresenta, de início, como todos os sistemas de processamento da Engenharia Química, o problema da escolha adequada de materiais para o emprego em contacto direto com o fluido de processo. Enquanto que normalmente os sistemas em escala de laboratório incluem o vidro nas tubulações e na maioria dos equipamentos de medição, na operação com misturas fluorídricas agressivas esse procedimento é totalmente inadequado em razão da reação do fluoreto de hidrogênio com os silicatos de um modo geral.

Além disso, não é só a utilização de materiais metálicos que torna a unidade difícil de ser constituída, mas também a consideração de uma série de aspectos do processo, indispensáveis ao seu correto funcionamento. Dentre esses requisitos é importante destacar o emprego de sensores capazes de uma completa monitoração da unidade e a necessidade da realização de vácuo em todas as regiões de trabalho com hexafluoreto de urânio, principalmente naquelas que o receberão isento de impurezas.

Entre os materiais metálicos mais convenientes para o manuseio de hexafluoreto de urânio estão incluídos, o cobre, o alumínio, e o níquel, puros ou em ligas. O cobre é extremamente útil em regiões onde se requer flexibilidade ou mobilidade relativa, como também em juntas de flanges. O alumínio, por sua vez é bastante empregado em tubulações extensas para transferências gasosas, quando a massa das redes é um fator a ser considerado. Já o níquel é de utilização mais comum na forma de ligas, das quais a mais importante, principalmente na operação em temperaturas de 65 a 120°C e na presença de fases líquidas, é o monel 400, formado basicamente de 66,5% de níquel e 31,5% de cobre. Nessas condições de operação são também empregados, os aços inoxidáveis austeníticos, do tipo AISI 304, com 8% de níquel e cerca de 18% de cromo, e do tipo AISI 316, com composição equivalente ao anterior, mas apresentando de 2 a 3% de molibdênio. Materiais mais baratos, como o aço carbono com baixo teor de silício, é uma alternativa atraente, porém seu uso deve-se revestir de certos cuidados, principalmente no que se refere ao preparo da superfície interna de contacto com a mistura fluorídrica, e externa, para a proteção contra a corrosão atmosférica.

Materiais não metálicos como o politetrafluoretileno ("teflon"), o politrifluorcloroetileno ("Kel-F") e resinas epoxídicas especiais, constituem opções seguras quando sua espessura não representa problema. Essas resinas normalmente são porosas e o emprego deve-se limitar a anéis de vedação e revestimento de peças com camadas espessas.

Com a aplicação de tubulações totalmente metálicas, surge a necessidade de que uma atenção muito grande seja dada aos sensores, em especial aos dispositivos de medição de temperatura e de pressão. Esses dispositivos devem determinar com exatidão essas duas variáveis a fim de que se tenha o conhecimento real do comporta-

mento de fluido de processo nessas tubulações.

A medição de temperatura não constitui geralmente uma dificuldade, porque os sensores, formados de termopares, termistores ou resistores, podem ser encapsulados em tubos metálicos resistentes ao meio, sendo, nesse caso, a perda de sensibilidade único fator a ser considerado.

Já a pressão, por outro lado, constitui um dos fatores essenciais do processo, permitindo também uma avaliação das condições de segurança no manuseio do material. A sua determinação permite, não só a observação da ocorrência de qualquer acidente com hexafluoreto de urânio, que envolve reações internas com outros fluidos ou com materiais construtivos, como também possibilita a detecção de vazamentos, seja com perda de hexafluoreto de urânio em regiões pressurizadas, seja com a entrada de ar em tubulações evacuadas. Além disso, uma estimativa do grau de impurificação do hexafluoreto de urânio pode ser feita conhecendo-se sua pressão de vapor numa dada temperatura.

Deve-se salientar, que a maior parte das dificuldades do manuseio com o hexafluoreto de urânio pode ser superada, desde que o trabalho se desenvolva de maneira metódica e ordenada, e que uma série de providências requeridas sejam atendidas para evitar sua decomposição. Dessas as mais relevantes envolvem (1) a limpeza adequada dos equipamentos e tubulações, com ensaio de permanência em alto-vácuo caracterizando a desgaseificação, (2) a passivação das tubulações e dos reservatórios que irão trabalhar com hexafluoreto de urânio puro, e (3) a evacuação completa das partes da instalação que forem abertas para a troca de cilindros ou conexão de equipamentos. A realização de ensaio de estanqueidade a alto-vácuo utilizando-se detectores de vazamento com gás hélio, por exemplo, é uma prática indispensável, não só nessa fase como também durante a montagem inicial.

5.2 - Descrição da Unidade de Purificação

Com o objetivo de realizar a destilação sob pressão de uma mistura impura contendo hexafluoreto de urânio, construiu-se uma instalação em escala de laboratório que compreende basicamente as seguintes partes:

- Setor de Carregamento;
- Unidade de Separação;
- Setor de Recolhimento;
- Setor de Medição de Pureza do Gás;
- Setor de Amostragem;
- Setor de Armazenagem;
- Setor de Segurança; e
- Setor de Vácuo.

Todos esses setores são interligados, conforme pode ser observado em fluxograma de processo constante da Figura (5.1), através de tubulações e conexões

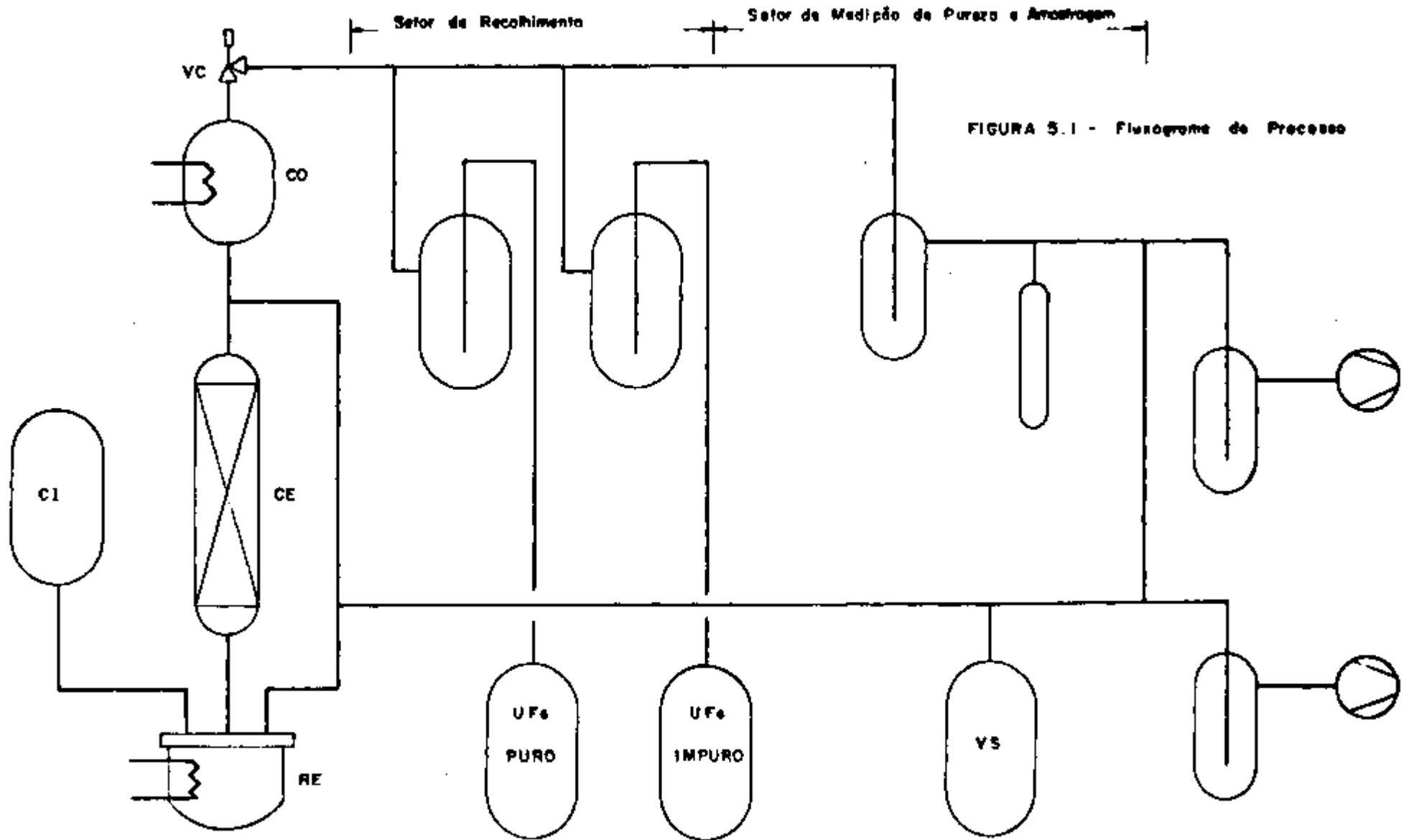


FIGURA 5.1 - Fluxograma de Processo

Setor de Carregamento Unidade de Separação Setor de Armazenagem Setor de Segurança Setor de Vácuo

flangeadas construídas de aço inoxidável, próprias para a utilização em regiões sujeitas a alto vácuo e apresentando uma boa resistência à ação corrosiva das misturas fluorídricas. Os anéis de vedação empregados no flangeamento são juntas de cobre eletrolítico de alta pureza, que possibilitam a substituição fácil de peças danificadas, a troca de cilindros reservatórios de material, e até mesmo de equipamentos.

As válvulas existentes em toda a instalação foram desenvolvidas para o uso em locais de vácuo elevado, apresentando vedações especiais graças ao emprego adequado de juntas de expansão, ou foles, para impedir vazamentos e dar proteção ao seu mecanismo contra o ataque do fluido de processo. Essas válvulas possuem ainda, na sua maioria, acionamento pneumático, permitindo assim a colocação da unidade de separação e todos os setores descritos, exceto o de vácuo, no interior de um ambiente confinado e estanque, tipo capela, a fim de conter qualquer vazamento de material das linhas, equipamentos ou cilindros.

A operação de todo o conjunto é feita, conseqüentemente, com segurança e em local externo, através de um quadro de comando de válvulas e da observação da instalação por um visor transparente convenientemente posicionado. O ambiente da capela é ainda submetido a um sistema de exaustão com lavagem de gases, garantindo-se com essas precauções, a minimização dos efeitos de qualquer acidente.

O setor de carregamento é constituído por um sistema mecânico que suporta o cilindro reservatório de material impuro C1, permitindo a determinação de sua pressão interna, a retirada de amostra para análise pelos setores de medição de pureza e amostragem, e a transferência líquida ou gasosa para o refulvador da unidade de separação. Todas as suas linhas são aquecidas e atendidas pelo setor de vácuo.

A unidade de separação, por sua vez, é formada fundamentalmente pelos três equipamentos básicos do processo de destilação, a saber, o refulvador RE, a coluna de enchimento CE e o condensador CO. O primeiro tem por finalidade, conter a massa inicial da batelada e gerar vapor para a unidade de separação, situando-se na sua extremidade inferior. Inicialmente projetou-se um refulvador constituído de um simples vaso cilíndrico vertical, de aço inoxidável do tipo AISI 304, flangeado na parte superior e com tampo abaulado elipsoidal em baixo, com o fornecimento de energia sendo efetuado através das paredes, por meio de um conjunto de serpentinas de cobre soldadas no lado externo inferior. A circulação e o aquecimento do fluido térmico eram então realizados por um banho termostático especialmente dimensionado para essa operação. Como a temperatura de trabalho oscila em torno de 100°C, necessitava-se para o fluido térmico, de uma substância que apresentasse uma baixa taxa de vaporização nessa temperatura, em razão da cuba do banho termostático ser aberta para o ambiente. A escolha recaiu sobre um composto polimerizado de dimetil siloxana, tipo óleo de silicone, com baixa pressão de vapor, atóxico e não irritante, ideal para a operação em recinto confinado como o da capela da destilação.

Todavia observou-se que, no decorrer de um certo número de bateladas, o

material estrutural do refulvedor começou a apresentar problemas muito graves de corrosão nas áreas internas inferiores do vaso, provavelmente devido a variação periódica de temperatura resultante da operação. Em razão desse comportamento, projetou-se um novo tipo de refulvedor, construído em liga monel 400, possuindo agora uma área constante de transferência térmica, tendo em vista que o fornecimento de calor ocorre através de tubos de aquecimento, convenientemente posicionados no fundo do vaso e mantidos sempre submersos.

Imediatamente acima do refulvedor RE encontra-se a coluna com enchimento CE, a qual tem como objetivo precípuo realizar o contacto íntimo entre as fases vapor e líquida em contracorrente. Trata-se de um dispositivo de fabricação simples, constituída de um tubo vertical e com suportes metálicos internos. Esses foram posicionados de modo a conter o enchimento e permitir uma distribuição do fluxo líquido descendente, evitando assim a formação de canalizações preferenciais que diminuem consideravelmente as velocidades de transferência de massa. O leito feito inicialmente com limalhas de aço inoxidável criteriosamente selecionadas para dar uma grande área efetiva de contacto entre as duas fases, apresenta-se compartimentado em setores, de tal maneira que o ataque da mistura fluorídrica ao seu material constitutivo, com conseqüente diminuição do tamanho médio das peças do enchimento, não provoque entupimento nem compactação dentro da coluna.

No extremo superior da unidade encontra-se, finalmente, o condensador CO, capaz de produzir o fluxo de massa líquido que desce pela coluna de enchimento, e ao mesmo tempo, permitir graças à presença da válvula de controle VC em sua parte mais alta, a saída em fase gasosa, do material destilado produzido pelo conjunto de separação. O condensador é formado de dois tubos concêntricos verticais, sendo no interior do menor realizada a condensação dos vapores ascendentes da coluna de enchimento. A retirada de energia do sistema possibilitando a mudança de fase do vapor para líquido, também é feita por um banho termostático, o qual regula a temperatura do fluido que circula no anulo dos tubos concêntricos do condensador. Esse controle é fundamental para o processo separativo, porque além do condensador estabelecer o refluxo líquido, qualquer irregularidade em seu funcionamento pode originar sérios transtornos de entupimento na coluna.

O material destilado, saindo da unidade de separação em fase gasosa, é conduzido ao setor de recolhimento, o qual por sua vez compreende dois dispositivos de coleta, na forma de armadilhas criogênicas ("traps"), um destinado ao material impuro contendo os contaminantes leves, e o outro, o hexafluoreto de urânio puro.

Interligados diretamente a parte superior da coluna de destilação e com acesso aos setores de recolhimento e carregamento, encontram-se os setores de medição de pureza e de amostragem. O primeiro é constituído também de uma armadilha e de um sensor para determinação da pressão total, com alta sensibilidade e precisão. Já o setor de amostragem, unido ao setor de medição de pureza, permite o recolhimento de uma amostra gasosa numa ampola especial, a qual é retirada da instalação e encaminhada ao espectrômetro de massa para análise semi-quantitativa de impurezas.

O setor de armazenagem é formado basicamente de tubulações procedentes do setor de recolhimento e com acesso a reservatórios. Possui ramificações independentes para o material impuro e o hexafluoreto de urânio puro, e necessita ser constantemente atendido pelo setor de vácuo, para permitir a limpeza das linhas abertas quando da troca de cilindros.

Foi previsto também o setor de segurança constituído de um vaso VS especialmente projetado para provocar uma diminuição de pressão nos pontos críticos da instalação em decorrência de algum acidente no setor de carregamento ou na operação da coluna de destilação. Duas válvulas posicionadas, uma na parte superior do referedor e outra na base do condensador, possibilitam, quando acionadas, o alívio automático do excesso de pressão do sistema, pela descarga do material no vaso de segurança, mantido constantemente despressurizado.

Finalmente, a instalação apresenta um setor de vácuo, possuindo fundamentalmente duas características principais, a saber, (1) realizar a limpeza das tubulações, dos equipamentos e de todas as superfícies que entram em contacto com os materiais puro e impuro, e (2) auxiliar nas transferências gasosas propiciando o arraste das substâncias em fase vapor nas armadilhas criogênicas do processo. Para a realização dessas atividades, o setor conta com dois conjuntos de bombeamento, um para médio e o outro para alto vácuo. O equipamento para a produção de médio vácuo pode ser uma simples bomba mecânica, tipo palhetas, que além de efetuar o arraste propriamente dito, também realiza o vácuo preliminar na instalação, permitindo a obtenção de uma pressão final de até 10^{-2} Torr.

Por outro lado, o alto vácuo produzido pelo conjunto de bomba de vácuo difusora e bomba de vácuo mecânica, tem acesso ao sistema através da interligação de tubulações aos principais pontos da instalação, principalmente naqueles que possuem uma grande superfície exposta, como a coluna de enchimento, ou um grande volume de material, como os vasos de um modo geral.

Uma atenção muito grande é dada à limpeza e apassivação dos equipamentos, caracterizando-se pela obtenção e manutenção de um alto-vácuo final da ordem de 10^{-5} Torr, mormente nos reservatórios que recebem o hexafluoreto de urânio puro. Esses dois conjuntos de bombeamento são protegidos pelo uso de armadilhas criogênicas, no sentido de impedir o ataque das misturas fluorídricas ao óleo e ao mecanismo das bombas. O resfriamento dessas armadilhas com nitrogênio líquido, nesse caso é sempre recomendável.

5.3 - Operação da Unidade de Purificação

A instalação de purificação de hexafluoreto de urânio foi dimensionada para operar dentro do processo da destilação sob pressão, em regime descontínuo, permitindo também, ao mesmo tempo, a execução do método de purificação por sublimação em vácuo.

A montagem foi realizada através de um esquema ordenado de trabalho, envolvendo a limpeza de cada peça ou equipamento, ensaios de estanqueidade individual com detectores de vazamento a hélio, montagem dos setores da instalação e novamente ensaios de vazamentos, seguindo-se então o aquecimento das linhas e reservatórios até cerca de 100°C aproximadamente, com todo o conjunto submetido a um constante bombeamento para a obtenção de um vácuo final na ordem de 10^{-5} Torr.

Antes da operação normal da unidade, outros procedimentos foram adotados, incluindo-se a apassivação de linhas com o próprio hexafluoreto de urânio impuro, lavagens das mesmas aquecidas com nitrogênio gasoso puro e seco, e ensaios de pressurização com esse material até cerca de 1100 kPa, assim como ensaios de permanência em alto-vácuo, objetivando-se observar o aumento da pressão sem a ação concomitante do bombeamento.

Quando toda a instalação encontrou-se em condições de permitir a realização da purificação de hexafluoreto de urânio, organizou-se então as tarefas fundamentais relacionadas a um ciclo de serviço. Existem atividades que podem ser executadas simultaneamente, porém, necessariamente tem-se diversas outras que são subordinadas, determinando assim que a soma delas componham o tempo total de duração da batelada. Dentre as principais operações, não obrigatoriamente consecutivas, pode-se destacar:

- (1) Carregamento do refervedor;
- (2) Operação em refluxo total;
- (3) Operação em refluxo constante:
 - (3.1) Recolhimento de material impuro;
 - (3.2) Recolhimento de hexafluoreto de urânio puro;
- (4) Preparação para uma nova batelada.

Inicialmente o cilindro C7 contendo hexafluoreto de urânio impuro deve ser instalado no setor de carregamento, em posição vertical, com as suas válvulas posicionadas para cima, permitindo a determinação da pressão total do mesmo na temperatura ambiente. Se a pressão for excessiva, além de 500 kPa aproximadamente, é recomendável o resfriamento do cilindro numa mistura de metanol e gelo-seco e com conseqüente purga da fase gasosa. Em seguida, procede-se a retirada de material impuro para análise em fase gasosa. Através de linhas de interligação, uma amostra é encaminhada ao setor de amostragem, ou ao de medição de pureza. Essa movimentação do vapor, é realizada por criogenia, isto é, resfria-se no setor escolhido o local de recolhimento da amostra e, por diferença de pressão, obtém-se a transferência do material.

O carregamento propriamente dito, entretanto, pode ser feito em fase gasosa, resfriando-se o refervedor da unidade de separação, ou em fase líquida, que é um processo mais rápido e seguro. A transferência gasosa aparentemente pode ser mais segura, face aos menores fluxos de massa deslocados. Todavia, nesse caso, em

particular, existe o grande inconveniente do abaixamento da temperatura do referveador, que traz sérios riscos quando a frequência de bateladas aumenta. Como esse equipamento fica sujeito a grandes oscilações térmicas, da ordem de 70 a 120°C durante o processamento de cada ciclo de trabalho, quanto menor o número de resfriamentos para temperaturas negativas, melhor será para a resistência do seu material estrutural.

Na transferência em fase líquida, o cilindro reservatório de material im-puro (I), colocado na posição vertical e agora com as válvulas para baixo, é aquecido por um determinado tempo através de cintas térmicas especiais, até uma temperatura de cerca de 90°C, a qual é suficientemente alta para garantir total liquefação do material e impedir qualquer cristalização em alguma região em temperatura inferior ao ponto triplo do hexafluoreto de urânio. Toda a linha de carregamento, aquecida pelo mesmo processo e também nessa temperatura, possui uma inclinação tal que possibilita, tão logo é aberta a válvula do próprio cilindro, um escoamento gravitacional em fase líquida para o referveador da unidade de separação.

A unidade de separação, formada pelo referveador, coluna de enchimento e condensador, opera primeiramente sem nenhuma produção de destilado, caracterizando assim o refluxo total, isto é, todo o vapor gerado no referveador é condensado no condensador. Nessa condição é estabelecida, em pouco tempo, a máxima separação que a unidade pode estabelecer entre as fases líquida e gasosa. A maior composição capaz de ser obtida na fase vapor, em termos de fluoreto de hidrogênio, corresponde a da mistura azeotrópica. Por outro lado, dependendo da quantidade inicial de fluoreto de hidrogênio na carga, a composição da fase líquida poderá ser inclusive maior que a do ponto azeotrópico.

Tão logo a unidade entra em refluxo total, o que pode ser facilmente constatado pela observação do perfil de temperatura ao longo da coluna e das pressões no referveador e no condensador, pode-se começar a retirada de material pela válvula de controle posicionada no topo do condensador. À medida que a válvula vai sendo aberta, tem-se uma diminuição do refluxo líquido na coluna de enchimento. A passagem de refluxo total para um dado refluxo constante, nas primeiras bateladas da unidade era feita gradualmente; entretanto, com o conhecimento dos refluxos envolvidos, através de convenientes balanços de massa e energia realizados posteriormente a cada batelada, é atualmente possível fazer-se tal modificação de maneira rápida e segura.

Com a coluna operando em refluxo constante, o material destilado gasoso é então encaminhado ao setor de recolhimento, em particular a armadilha destinada aos contaminantes leves. Essa armadilha, assim como a de hexafluoreto de urânio puro, é um cilindro internamente vazio, ou aletado, ou mesmo com enchimento especial para permitir melhor transferência de calor, imerso em banhos criogênicos, e com isso possibilitando a dessublimação, especialmente para o hexafluoreto de urânio.

Dependendo da temperatura de trabalho das armadilhas criogênicas, é possível

vel reter maior ou menor quantidade de hexafluoreto de urânio e seus contaminantes. Uma operação com as armadilhas em nitrogênio líquido a $-195,8^{\circ}\text{C}$, por exemplo, coleta quase a totalidade de hexafluoreto de urânio do material destilado, porém permite também a retenção da maioria dos contaminantes leves, com exceção de algumas gases condensáveis em temperaturas próximas, como o fluor, o oxigênio e o próprio nitrogênio. Já um banho de uma mistura frigorífica do tipo metanol e gelo-seco, a $-76,5^{\circ}\text{C}$, faz com que algumas substâncias químicas não sejam dessublimadas ou condensadas, acarretando um aumento da concentração de hexafluoreto de urânio no material impuro, o qual nessa temperatura apresenta ainda uma pressão de vapor bastante reduzida.

Esse último procedimento, conforme pode ser observado no diagrama de fases da mistura binária $\text{UF}_6\text{-HF}$, da Figura (3.1), provoca o desproporcionamento da composição azeotrópica e é utilizado pela instalação como um método complementar de purificação, se bem que o hexafluoreto de urânio assim obtido não apresenta composição que atenda às especificações de pureza exigidas pelos padrões de qualidade internacionais.

Durante a operação em refluxo constante, a tarefa primordial consiste no conhecimento do exato instante em que o hexafluoreto de urânio vai encontrar-se dentro das especificações requeridas. Nesse momento realiza-se a mudança de armadilha criogênica no setor de recolhimento, passando então a reter-se o material naquela destinada ao hexafluoreto de urânio puro. Esse ponto é determinado através dos setores de medição e pureza e de amostragem.

Para cada amostra gasosa retirada da unidade de separação e conduzida a uma pequena armadilha criogênica do setor de medição de pureza, procede-se a medição da pressão de vapor da mistura. Colocando-se essa armadilha na temperatura de 0°C mediante a utilização de um banho de gelo e água, e sabendo-se que nessa temperatura a pressão de vapor do hexafluoreto de urânio puro é de 17,57 Torr, é possível estimar-se rapidamente o grau de impurificação da amostra. Deve-se atentar, contudo, para a necessidade da coleta de uma quantidade de material suficiente para permitir a medida da pressão do sistema, após o estabelecimento do equilíbrio sólido-vapor.

A instalação permite também que a amostra gasosa seja encaminhada ao setor de amostragem para recolhimento em ampola, de uma pequena alíquota para ser enviada ao espectrômetro de massa. Esse setor, em vista disso, além de avaliar a qualidade de hexafluoreto de urânio produzido pela unidade de separação, tem capacidade de ainda de analisar o material oriundo do setor de carregamento, assim como de estabelecer o perfeito conhecimento das condições de limpeza e contaminação das tubulações e equipamentos da instalação, pela análise do material residual existente em cada setor. Todas essas transferências de vapor são realizadas por diferença de pressão ao se resfriar a ampola de análise preferencialmente com nitrogênio líquido.

Para um material que vai ser introduzido na coluna, o método de medição de pureza pela determinação da pressão de vapor da mistura a 0°C , serve apenas como um referencial. Todavia, para o hexafluoreto de urânio que sai da unidade de separação, tal procedimento apresenta realmente uma grande vantagem. Isto porque é essencial, ao operar a batelada, saber-se exatamente quando deve ser aberta a armadilha de recolhimento de hexafluoreto de urânio puro. O referido instante é precisamente indicado somente pela análise do espectrômetro de massa. Por outro lado, um recolhimento de alíquota no setor de amostragem exige tempo, assim como a própria análise em si. Por isso, as determinações da pressão de vapor a 0°C constituem um processo rápido no acompanhamento passo a passo da batelada, poupando o uso do espectrômetro de massa e reservando-lhe preferencialmente a confirmação do grau de pureza obtido.

O hexafluoreto de urânio puro, retido no setor de recolhimento, é então transferido ao setor de armazenagem em fase gasosa, e acondicionado em cilindro previamente limpo e apassivado, sendo em seguida retirado da instalação. Enquanto isso, em ramificação independente, o material impuro é também transferido para um recipiente e armazenado na própria linha do setor. No final de um determinado número de bateladas, esse material é então reconduzido para o carregamento, com o objetivo de constituir uma nova carga a ser destilada.

A operação da unidade em refluxo constante com a saída de hexafluoreto de urânio puro para o setor de recolhimento, não pode ser realizada sem ter-se um acompanhamento constante pelos setores analíticos. Isto porque num determinado momento, ao final da batelada, vão surgir no destilado gasoso os chamados contaminantes pesados voláteis. Nesse instante deve-se fechar imediatamente a coluna de destilação e fazer retornar esse material impuro ao fundo do refulvedor pelo resfriamento gradual da unidade. Na operação isobárica de uma coluna, a temperatura final da batelada é sempre alta em virtude de ter-se a presença de substâncias químicas com baixas pressões de vapor. Tal material ficará armazenado no refulvedor misturando-se a novas bateladas, até que se alcance níveis considerados inconvenientes para o trabalho, ou por causa da quantidade retida, ou devido a radiação emitida pelo material residual. De fato, entre os contaminantes pesados encontram-se emissores de radiação de alta energia, que tornam, sob o ponto de vista de proteção radiológica, a atividade humana imprópria.

Finalmente, antes de uma nova batelada, é importante realizar-se uma contabilidade geral de todo o material movimentado, comparando-o com a massa inicial da carga, assim como dos tempos envolvidos nas diversas operações. Conhecendo-se o grau de abertura da válvula de controle da unidade de separação em cada batelada, do consumo de energia no refulvedor e condensador, pode-se em vista disso, estabelecer uma relação de refluxo conveniente para um novo ciclo.

Além disso, ao final de uma etapa de trabalho, procede-se a limpeza adequada das linhas e equipamentos que tiveram contacto com o material impuro, princi-

palmente os setores de amostragem e de medição de pureza, evitando-se assim, da melhor maneira possível, que ocorra a interferência entre um e outro processamento.

5.4 - Resultados Obtidos

Na primeira operação da unidade de purificação, carregou-se o refervedor com 11,0 kg de hexafluoreto de urânio impuro. A medição da pressão de vapor a 0°C desse material forneceu um valor de 354,26 Torr, denotando um elevado grau de impurificação. A coluna permaneceu em refluxo total durante 14h 30min, tempo necessário para a verificação da capacidade de resposta do sistema, em termos de temperatura e pressão, para variações propositais provocadas nas quantidades de calor fornecida e retirada pelos banhos termostáticos do refervedor e do condensador respectivamente.

Tentou-se sobretudo explorar na coluna, as melhores condições de trabalho com as fases líquida e vapor, ensaiando-se diversas aberturas na válvula de controle, em razão da necessidade de se conciliar a saída de material com a manutenção da pressão total da coluna, a qual todavia, variava no intervalo de 450 a 600 kPa. A velocidade de extração de material da coluna era observada pela taxa de aumento da pressão na linha do setor de medição de pureza dos gases, com o setor de recolhimento fechado.

Com isso, após o término dessa primeira experiência, que produziu 9,40 kg de hexafluoreto de urânio puro, não foi possível, com o conhecimento dos balanços de massa e energia, fazer-se uma perfeita avaliação do fluxo do destilado, e da relação de refluxo externa empregada. Porém, mesmo ocorrendo essas flutuações nos fluxos, foi verificada a eficiência separativa da unidade, pelo gradativo aumento da pureza da material destilado, determinado através da medição da pressão de vapor a 0°C, que acusou 84,21 Torr após 4h de saída de hexafluoreto de urânio impuro, 50,80 Torr depois de 15h 30min e finalmente, com 23h de retirada de material impuro, a pressão a 0°C caía para 17,65 Torr.

É importante frisar que o recolhimento do hexafluoreto de urânio puro não se fez simplesmente após a pressão de vapor a 0°C apresentar valores próximos a 17,57 Torr, mas também, quando o espectro de massa acusava um número de picos e intensidade tais, que comparados a padrões de hexafluoreto de urânio, revelavam tratar-se de material puro. As amostras eram todas encaminhadas a um espectrômetro de massa tipo quadrupolo, seguindo-se o procedimento analítico descrito no trabalho de KUSAHARA [54], até obter-se a confirmação de ter-se realmente um produto de alta pureza. Além disso, na destilação do material puro, permanecia constante o recolhimento de amostras para o acompanhamento da qualidade do material, até o aparecimento dos primeiros traços dos fluoretos menos voláteis que o hexafluoreto de urânio, facilmente identificáveis no espectro de massa.

Outras bateladas foram realizadas, empregando-se diversos fluxos de destilado, determinados posteriormente, mas pré-estimados pela fração de abertura da válvula

vula de controle. Em cada um desses experimentos eram anotados o perfil de temperatura ao longo da coluna, o gradiente de pressão entre o refervedor e o condensador, e as temperaturas de entrada e saída dos banhos termostáticos. Com convenientes balanços de massa e energia, após o término de cada processamento, avaliava-se o fluxo de massa destilado e conseqüentemente a relação de refluxo externa. Na Tabela (6.1) são apresentados os principais resultados obtidos de quatro bateladas representativas, com a indicação da massa total destilada.

Na realização de outros experimentos, contudo, alguns não permitiram uma estimativa adequada do comportamento da unidade, em face da ocorrência de problemas, entre os quais os mais comuns eram os entupimentos, seja na base do condensador, por resfriamento abaixo do ponto triplo do hexafluoreto de urânio, seja na válvula de comunicação entre o setor de carregamento e o refervedor. Em certa ocasião, o rompimento de uma membrana do medidor de pressão do refervedor, contendo no seu interior um tipo de óleo fluorcarbônico, também provocou grandes transtornos, necessitando, inclusive, de uma destilação extremamente lenta do material assim contaminado. Nesse caso, certos materiais provocam um acréscimo excessivo da pressão do sistema, obrigando que a retirada de material impuro seja iniciada antes da fusão completa do hexafluoreto de urânio no refervedor.

TABELA 5.1 - Resultados obtidos na destilação de Hexafluoreto de Urânio Impuro

C A R G A			MATERIAL IMPURO		HEXAFLUORETO DE URÂNIO PURO			
BA TE LA DA	MASSA TOTAL (kg)	PRESSÃO DE VAPOR A 0°C (Torr)	FLUXO DE DESTILADO (kg.s ⁻¹)	RELAÇÃO DE REFLUXO EXTERNA	FLUXO DE DESTILADO (kg.s ⁻¹)	RELAÇÃO DE REFLUXO EXTERNA	PRESSÃO DE VAPOR A 0°C (Torr)	MASSA OBTIDA (kg)
1	7,15	93,47	$2,32 \times 10^{-5}$	59	$8,70 \times 10^{-4}$	73	17,79	5,70
2	13,50	254,73	$0,65 \times 10^{-5}$	212	$3,96 \times 10^{-4}$	17	17,85	10,70
3	20,00	122,45	$1,00 \times 10^{-5}$	138	$1,30 \times 10^{-4}$	37	17,77	16,40
4	21,70	85,47	$0,94 \times 10^{-5}$	147	$1,32 \times 10^{-4}$	51	17,82	19,00

Pela análise dessa tabela, pode-se notar que a relação de refluxo externa está muito alta em relação ao valor comumente encontrado na destilação de compostos orgânicos. Entretanto, não levando em conta os valores demasiadamente altos, o uso de relação de refluxo elevadas com hexafluoreto de urânio é frequentemente observada. ALLEN e POWELL [2], por exemplo, chegaram a operar com relações de refluxo variando entre 25 e 108, para obterem a eliminação de impurezas metálicas do hexafluoreto de urânio.

O fato de não se ter feita a determinação direta da relação de refluxo externa, prende-se a dificuldade da introdução na unidade, de medidores capazes de realmente indicarem o fluxo de massa e suportarem a ação corrosiva do meio. Do mesmo mo

do, não foi possível uma avaliação detalhada da eficiência de transferência de massa da coluna, em razão do emprego de um enchimento não convencional, e também devido aos sérios inconvenientes de contaminação que poderiam surgir pelo uso de substâncias orgânicas para a estimativa da altura da unidade de transferência de massa. Se bem que a destilação de compostos inorgânicos, os quais se caracterizam por apresentar densidades elevadas, não demonstram, segundo LONG [58], a mesma altura da unidade de transferência de massa determinada por substâncias orgânicas. Normalmente as alturas das unidades de transferência para compostos como o hexafluoreto de urânio, variam em torno do dobro daquela obtida na separação de produtos orgânicos. Não obstante, determinações desse tipo fazem parte de um trabalho mais intenso e amplo, ao qual se pretende dar sequência.

Finalmente deve-se ressaltar que, uma vez superadas essas dificuldades técnicas inerentes ao processo, e efetuadas as conseqüentes modificações que serão exigidas, a instalação assim construída poderá tornar-se um conjunto modelo para a purificação de hexafluoreto de urânio em escala de laboratório, fornecendo então subsídios para a construção de unidades de maior porte. Esse presente trabalho representa pois uma contribuição inicial, não só na separação do hexafluoreto de urânio de suas impurezas, como também, desde que associado a métodos analíticos convenientes, num importante instrumento de pesquisa na química do fluor e de seus compostos de interesse nuclear.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMS, R.M.; SHEFT, I.; KATZ, J.J. The radioactive isotope F^{18} ; Preparation, properties and uses. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference... held in Geneva, 1-13 Sept. 1958. v.20: Isotopes in research. Geneva, 1958. p.219-223.
2. ALLEN, A.L.; POWELL, E.W. Uranium hexafluoride purification. Oak Ridge, Tn. Oak Ridge National Laboratory, K-25 Plant, Mar. 1951. (K-739).
3. AMPHLETT, C.B.; MULLINGER, L.W.; THOMAS, L.F. Some physical properties of uranium hexafluoride. Trans. Faraday Soc., 44: 927-38, 1948.
4. ARNOLD, E.O.; BARTON, J.C.; KELLER, E.L.; LEVIN, R.W.; VOSS, F.S. eds. Uranium hexafluoride specification studies. Oak Ridge, Tn. Oak Ridge Operations Office, July, 1967. (ORO-656).
5. BACHER, W. & JACOB, E. Uranhexafluorid - Chemie und Technologie eines Grundstoffs des nuklearen Brennstoff - Kreislaufes. Chem. Ztg., 106(3):117-36, 1982.
6. BELL, R.P. A fluidized bed of UF_4 for removal of UF_6 and F_2 from a dilute gas stream. Portsmouth, Ohio, Goodyear Atomic Corp., Aug. 1960. (GAT-298).
7. BENEDICT, M.; PIGFORD, T.H.; LEVI, H.W. Nuclear chemical engineering. 2.ed. New York, McGraw Hill, 1981. p.272-4.
8. BERNHARDT, H.A.; BARBER, E.J.; DAVIS JR, W; MCGILL, R.M. Basic studies of the separation of uranium hexafluoride from mixtures containing chlorine trifluoride and hydrogen fluoride. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference... held in Geneva, 1-13 Sept. 1958, v.17: Processing irradiated fuels and radioactive materials. Geneva, 1958. p.480-4.
9. BIGEISEN, J.; MAYER, M.G.; STEVENSON, P.C.; TURKEVICH, J. Vibrational spectrum and thermodynamic properties of uranium hexafluoride gas. J. Chem. Phys., 16(5):442-5, 1948.
10. BLOCK, B. Batch distillation of binary mixtures provides versatile process operations. Chem. Eng., 68:87-98, 1961.

11. BOURGEOIS, M.; COCHET-MUCHY, B. Application des propriétés des fluorures dans le cycle des combustibles nucléaires. Bull. Inf. Sci. Tech., (161): 41-50, 1971.
12. BRATER, D.C.; KAUFMAN, H.L.; PASHLEY, J.H.; SMILEY, S.H. Removal of impurities from UF_6 by selective sorption techniques. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Jun. 1966. (K-1666).
13. BRICKWEDDE, F.G.; HOGE, H.J.; SCOTT, R.B. The low temperature heat capacities, Enthalpies, and Entropies of UF_4 and UF_6 . J. Chem. Phys., 16(5):429-36, 1948.
14. BROMLEY, L.A. Effect of heat capacity of condensate. Ind. Eng. Chem., 44(12):2966-9, 1952.
15. BUITEN, J. The removal of the last traces of a lighter component by batch rectification. Choice of column length and reflux ratio. In: DISTILLATION: proceedings of the international symposium, held in Brighton, May. 1960. p.238-43.
16. BURKE, T.G.; SMITH, D.F.; NIELSEN, A.H. The molecular structure of MoF_6 , WF_6 , and UF_6 from infrared and Raman spectra. J. Chem. Phys., 20(3):447-54, 1952.
17. CATHERS, G.I. Uranium recovery for spent fuel by dissolution in fused salt and fluorination. Nucl. Sci. Eng., 2(6):768-77, 1957.
18. CATHERS, G.I.; BENNET, M.R.; JOLLEY, R.L. $UF_6 \cdot 3NaF$ complex formation and decomposition. Ind. Eng. Chem., 50(11):1709-10, 1958.
19. CHEN, J.J.J. A further examination of the flooding velocities in packed columns operating at reduced pressures. Chem. Eng. Sci., 40(11):2139-40, 1985.
20. CLAASSEN, H.H.; WEINSTOCK, B.; MALM, J.G. Raman spectrum of UF_6 . J. Chem. Phys., 25(3):426-7, 1956.
21. COLVIN, W.L. Calcium fluoride as a sorbent for hydrogen fluoride. Oak Ridge, Tenn., K-25 Plant, May 1954. (K-1117).
22. CROFT, R.C. New molecular compounds of graphite. Nature, 172(4381):725-6, 1953.

23. DE WITT, R. Uranium hexafluoride: a survey of the physico-chemical properties. Portsmouth, Ohio, Goodyear Atomic Corp., Aug. 1960 (GAT-280).
24. DIHEL, J.E.; KOPPANY, C.R. Flooding velocity correlation for gas - liquid counterflow in vertical tubes. Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 65(92):77-83, 1969.
25. EBEL, R.A.; LITTLEFIELD, C.C.; BRATER, D.C.; SMILEY, S.H. Recovery of uranium hexafluoride from a process gas stream by absorption-distillation techniques employing a liquid fluorocarbon medium. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Oct. 1959 (K-1366).
26. ECKERT, J.S. Design techniques for sizing packed towers. Chem. Eng. Progr., 57(9):54-8, 1961.
27. ELLIS, J.F.; JOHNSON, K.D.B. The fluorides of uranium - I. Liquid-vapour equilibria in the systems uranium hexafluoride-chlorine trifluoride and uranium hexafluoride-bromine pentafluoride. J. Inorg. Nucl. Chem., 6(3):194-8, 1958.
28. ELLIS, J.F.; BROOKS, L.H.; JOHNSON, K.D.B. The fluorides of uranium-II. Distillation of mixtures of corrosive volatile fluorides including uranium hexafluoride. J. Inorg. Nucl. Chem., 6(3):199-206, 1958.
29. ESTEBAN DUQUE, A.; ROJAS DE DIEGO, J.L. Aspectos generales de la purificación por rectificación del hexafluoruro de uranio. Energ. Nucl., Madrid, 78:465-77, 1972.
30. EWELL, R.H.; HARRISON, J.M.; BERG, L. Azeotropic distillation. Ind. Eng. Chem., 36(10):871-5, 1944.
31. GABBARD, J.L.; MCHENRY, R.E. Viscosity, density and composition of uranium hexafluoride and chlorotrifluoroethylene liquid polymer solutions. Oak Ridge, Tn., K-25 Plant, Jul., 1949 (K-436)
32. GABBARD, J.L.; BERNSTEIN, S.; AMIS, E.S. Vapor-liquid equilibrium of the uranium hexafluoride-Perfluorodimetilciclohexane (C₆F₁₆) systems. Oak Ridge, Tn., K-25 Plant, Sep. 1948 (K-271).
33. GABBARD, J.L.; GIBSON, J.D.; FALOON, A.V.; RAPP, K.E.; FREY, S.F.; WALKER, D.V. Fluorocarbon and fluororganic compounds. Section II. Oak Ridge, Tn, K-25 Plant, Aug. 1948 (K-220-II DEL).

34. GEICHMAN, J.R.; SMITH, E.A.; OGLE, P.R. Hexafluoride of molybdenum, tungsten and uranium. II. Reactions with nitryl fluoride, nitrosyl fluoride and nitrosyl chloride. Inorg. Chem., 2(5):1012-25, 1963.
35. GOLLIHER, W.R.; CONNOR, G.H.; MAYO, T.J.; ROSSMASSLER, W. Additional studies on recovery of UF₆ from vent gases. Paducah, KY, Union Carbide Nuclear Co., Oct. 1957 (KY-230).
36. GOLLIHER, W.R.; LEDOUX, R.A.; BERNSTEIN, S.; SMITH, V.A. Separation of technetium-99 from uranium hexafluoride. Paducah, KY, Union Carbide Nuclear Co., May 1963 (TID-18290).
37. GROSSE, A.V. A method for handling and purifying UF₆ in glass vessels by means of alkali-fluoride getters. In: KATZ, J.J.; RABINOWITCH, E. eds. Chemistry of uranium. Oak Ridge, Tn., USAEC, Mar. 1958 p.303-5 (TID-5290-Book 1).
38. GROSSE, A.V. Note on the separation of hydrogen fluoride from uranium hexafluoride. In: KATZ, J.J.; RABINOWITCH, E. eds. Chemistry of uranium. Oak Ridge, Tn., USAEC, Mar. 1958 p.300-2 (TID-5290-Book 1).
39. GROTH, W.; BEYERLE, K.; IHLE, H.; MURRENHOF, A.; NANN, E.; WELGE, K.H. Anreicherung der Uran-Isotope nach dem Gas zentrifugenverfahren. In: FORSCHUNGSBERICHTE des Wirtschaftsund Verkehrsministeriums. Koel u. Opladen, Westdeutscher Verlag., 1958 (Wirtschafts und Verkehrsministerium Nordrhein-Westfalen Nr. 510).
40. GUSTISON, R.A.; KIRALIS, S.S.; McMILLAN, T.S.; BERNHARDT, H.A. Separation of ruthenium from uranium hexafluoride. Oak Ridge, Tn., Carbide and Carbon Chemicals Corp., Apr. 1950 (K-586).
41. HILDENBRAND, D.L. Thermochemistry of gaseous UF₅ and UF₄. J. Chem. Phys., 66(11):4788-94, 1977.
42. HOGE, H.J.; WECHSLER, M.T. Determination of the density of UF₆ from the sinking temperatures of glass floats. J. Chem. Phys., 17(7):617-9, 1949.
43. HOLMAN, J.P. Transferência de calor. São Paulo, McGraw-Hill, 1983. p.478.
44. JARRY, R.L. & DAVIS, JR., W. Conversion of uranium compounds to uranium hexafluoride by means of chlorine trifluoride Part III: Fluorination of the uranium oxides at 60,100 and 140°C. Oak Ridge, Tn., Union Carbide & Carbon Co., Dec. 1951 (K-847).

45. JARRY, R.L.; DAVIS JR., W. The vapour pressure, association and heat of vaporization of hydrogen fluoride. J. Phys. Chem., 57(6):600-4, 980, 1953.
46. JARRY, R.L.; ROSEN, F.D.; HALE, C.F.; DAVIS JR., W. Liquid-vapour equilibrium in the system uranium hexafluoride-hydrogen fluoride. J. Phys. Chem., 57(9):905-9, 1953
47. JONKE, A.A. Reprocessing of nuclear reactor fuels by processes based on volatilization, fractional distillation, and selective adsorption. At. Energy Rev., 3(1):3-60, 1965.
48. JORDAN, I. Transferência e purificação de hexafluoreto de urânio. An. Ass. Bras. Quim., 22:121-37, 1968.
49. KATZ, S. Apparatus for the gasometric study of solid-gas reactions: sodium fluoride with hydrogen fluoride and uranium hexafluoride. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., Oct. 1963 (ORNL-3497).
50. KATZ, S. Reduction of uranium hexafluoride retention on beds of magnesium fluoride used for removal of technetium hexafluoride. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1964 (ORNL-3544).
51. KATZ, S. Use of high-surface-area sodium fluoride to prepare $MF_6 \cdot 2NaF$ complexes with uranium, tungsten, and molybdenum hexafluorides. Inorg. Chem., 3(11):1598-600, 1964.
52. KATZ, J.J.; RABINOWITCH, E. The chemistry of uranium. New York, McGraw Hill, 1951. p.396-449. (National nuclear energy series, Div. VIII, vol. 5).
53. KIGOSHI, K. On the viscosity of the uranium hexafluoride. Bull. Chem. Soc. Jpn., 23(2):67-8, 1950.
54. KUSAHARA, H.S. Determinação da razão isotópica ^{235}U / ^{238}U em UF_6 usando espectrometria de massa por quadrupolo. São Paulo, 1979. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares).
55. LAWROSKI, S.; JONKE, A.A.; LEVITZ, N.; PENTKUS, E.J.; LITTY, A.H.F.; RODGER, W.A.; VOGEL, G.J.; STEUNENBERG, R.K.; SANOUS, O; MECHAM, W.J.; LIMATAINEN, R.C.; KESSIE, R.W.; TREVORROW, L.; VOGEL, R.C. Production of refined UF_6 from ore concentrates by fluidization and fractional distillation techniques. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference held in Geneva, 1.13 Sept., 1958, v. 4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958, p.44-57.

56. LITTLEFIELD, C.C.; BRATER, D.C.; PASHLEY, J.B. Recovery of uranium hexafluoride from feed plant vent gases. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Mar. 1959 (K-1367).
57. LOBO, W.E.; FRIEND, L.; HASHMALL, F.; ZENS, F. Limiting capacity of dumped tower packings. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 41:693-710, 1945.
58. LONG, J.T. Engineering developments in fluoride volatility. Ind. Eng. Chem., 52(2): 169-73, 1959.
59. MAIRE, J. Fixation of bromine and uranium hexafluoride on carbons. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference..., held in Geneva, 1-13 Sep., 1958. v.28: Basic chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p. 392-5.
60. MALM, J.G.; SELIG, H.; SIEGEL, S. Complex compounds of uranium hexafluoride with sodium fluoride and potassium fluoride. Inorg. Chem., 5(1):130-2, 1966.
61. MASI, J.F. The heats of vaporization of uranium hexafluoride. J. Chem. Phys., 17(9):755-8, 1949.
62. MASSOTH, F.E.; HENSEL JR., W.E. Kinetics of the reaction of uranium hexafluoride with sodium fluoride powder, pellets and crushed pellets. Portsmouth, Ohio, Goodyear Atomic Corp. 1958. (GAT-230).
63. MAYO, T.J.; GOLLIHER, W.R.; ROSSMASSLER, W.R. Recovery of UF_6 from vent gases. Paducah, Ky, Union Carbide Nuclear Co., Dec. 1956. (KY-197)
64. McADAMS, W.H. Heat transmission. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1954, p.177.
65. McNEESE, L.E. An experimental study of sorption of uranium hexafluoride by sodium fluoride pellets and a mathematical analysis of diffusion with simultaneous reaction. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Laboratory, Nov. 1963 (ORNL-3494).
66. McNELLY, M.J.J. J. Imp. Coll. Chem. Eng. Soc., 7(18), 1953 apud ref. n^o 72 p.10-21.
67. MEARS, W.H.; TOWNEND, R.V.; BROADLEY, R.D.; TURISSINI, A.D.; STAHL, R.F. Removal of some volatile impurities from uranium hexafluoride. Ind. Eng. Chem., 50(12):1771-3, 1958.
68. OLIVER, G.D.; MILTON, H.T.; GRISARD, J.W. The vapor pressure and critical constants of uranium hexafluoride. J. Am. Chem. Soc., 75(12):2827-9, 1953.

69. ONDA, K.; TAKEUCHI, H. KOYAMA, Y. Kagaku kogaku, 31:126, 1967 apud ref. n^o 72 p.18-35.
70. ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO; Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. J. Chem. Eng. Japan, 1(1):56-62, 1968.
71. PAGE, W.R.; RASEMAN, C.J.; GOODMAN, E.I.; SCARLETT, C.H. A continuous flow pilot plant for the separation of bromine-fluorine compounds and light and fission product fluorides from uranium hexafluoride. Upton, New York, Brookhaven National Laboratory 1952. (BNL-174).
72. PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. eds. Chemical engineers handbook. 5ed. Tokyo, Kogakusha, 1973. p.18-55, 14-6, 18-35, 13-51.
73. POWELL, J.L.; FORESHEE, W.R.; BERNSTEIN, S. Recovery of uranium hexafluoride from a gas stream by absorption in a fluidized bed of uranium tetrafluoride. Paducah, Ky, Union Carbide Nuclear Co., Oct. 1958. (KY-265).
74. POWELL, J.L.; FORESHEE, W.R.; BERNSTEIN, S. Recovery of uranium hexafluoride vapors. Ind. Eng. Chem., 51(8):919-20, 1959.
75. PRAUSNITZ, J.M. Molecular thermodynamics of fluid. Phase equilibria. New Jersey, Englewood Cliffs, 1969. p.195.
76. PULLEY, H.; HARRIS, R.L. Removal of traces quantities of neptunium and plutonium fluorides from UF₆. Paducah, Ky, Paducah Gaseous Diffusion Plant, May, 1975. (KY-662).
77. REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. The properties of gases and liquids. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1977.
78. ROHSENOW, W.W.M.; HARTNETT, J.P. Handbook of heat transfer. New York, McGraw-Hill, 1954. p.177.
79. RUCH, W.C.; PETERSON, D.A.; GASKILL, E.A.; TEPP, H.G. Production of pure uranium hexafluoride from ore concentrates. Chem. Eng. Prog. Symposium Series, 56(28):35-41, 1960.
80. RUTLEDGE, G.P.; JARRY, R.L.; DAVIS JR., W. Freezing point diagram and liquid-liquid solubilities of the system uranium hexafluoride-hydrogen fluoride. J. Phys. Chem., 57(4):541-4, 1953

81. SCHNEIDER, W.G. Properties of the hydrogen bond. The role of lone pair electrons. J. Chem. Phys., 23(1):26-30, 1955.
82. SHEFT, I.; HYMAN, H.H.; ADAMS, R.M.; KATZ, J.J. Fluorine 18 exchange between uranium hexafluoride and metal fluorides. J. Amer. Chem. Soc., 83:291-4, 1961.
83. SHERWOOD, T.K.; HOLLOWAY, F.A.L. Performance of packed towers, liquid film data for several packings. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 36:39-70, 1940.
84. SIEDER, E.N.; TATE, C.E. Heat transfer and pressure drop of liquids in tubes. Ind. Eng. Chem., 28:1429-36, 1936.
85. SMILEY, S.H.; BRATER, D.C. The development of a high capacity continuous process for the preparation of uranium hexafluoride from uranium oxides and ore concentrates. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference..., held in Geneva, 1-13 Sep., 1958, v.4: Production of nuclear materials and isotopes. Geneva, 1958. p.153-64.
86. SMILEY, S.H.; BRATER, D.C.; LITTLEFIELD, C.C.; PASHLEY, J.H. Quantitative recovery of uranium hexafluoride from a process gas stream. Ind. Eng. Chem., 51(2):191-6, 1959.
87. SMITH, B.D. Design of equilibrium stage processes. New York, McGraw-Hill, 1963. p.67.
88. SMITH, D.F. Molecular properties of hydrogen fluoride. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference held in Geneva 1-13 Sept., 1958. v.28: Basic chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p.130-8.
89. STEPHENSON, M.J.; MERRIMAN, J.R.; KAUFMAN, H.L. Removal of impurities from UF₆ by selective sorption techniques: progress report for 1966. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Jul. 1967. (K-1713).
90. STEPHENSON, M.J.; PASHLEY, J.H. Removal of impurities from UF₆ selective sorption techniques: third progress summary report. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Aug. 1973. (K-1775).
91. STERN, G.; BROWN, W.R. Chemical reactions of various fluorine systems. Portsmouth, Ohio, Goodyear Atomic Corp. Jan. 1959. (GAT-244).

92. Tubular Exchanger Manufacturers Association, Standards of TEMA, 6. ed., New York, 1978.
93. WEINSTOCK, B. The 25-year revolution in hexafluoride chemistry. Chem. & Eng. News, 42(38):86-100, 1964.
94. WEINSTOCK, B. ; CRIST, R.H. The vapor pressure of uranium hexafluoride. J. Chem. Phys., 16(5):436-41, 1948.
95. WEINSTOCK, B. ; MALM, J.G. The properties of plutonium hexafluoride. J. Inorg. Nucl. Chem., 2(5/6):380-94, 1956 .
96. WEINSTOCK, B. ; WEAVER, E.E. ; MALM, J.G. Vapour pressures of NpF_6 and PuF_6 . Thermodynamic calculations with UF_6 , NpF_6 and PuF_6 . J. Inorg. Nucl. Chem., 11(2):104-14, 1959.
97. WORTHINGTON, R.E. The reactions of sodium fluoride with Hex and hydrogen fluoride IGR-R/CA-200 apud ref. 65.