

# PROPOSTA DE EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA E REGRAS DE MISTURA PARA DESCRIVER O COMPORTAMENTO DO HEXAFLUORETO DE URÂNIO

Eduardo Ramos Ferreira da Silva (1); Luiz Roberto Terron (2)

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira", São Paulo, SP, CEP 05508-900, Tel.: (011) 817-7632 - Fax (011) 814-4695.

(2) Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) - Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira", Av. Prof. Mello de Moraes, 2373, São Paulo, SP, CEP 05508-900, TEL.: (011) 818-5640 - Fax: (011) 211-3020

## ABSTRACT

The equation-of state methods available for the representation of phase equilibria in multicomponent systems are reviewed. Various types of empirical and semi-empirical equations of state are evaluated with respect to their capability of representing pure component properties in saturation region. The purpose of the present study is to apply this concepts to solve such problems to some activities connected with Chemical Engineering, involving the handling of such mixtures (distillation, extraction, chemical reactions, etc.).

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa realizar um levantamento bibliográfico do "estado de arte" dos estudos relativos a equações de estado (EDE's) e suas respectivas regras de mistura, que ora vêm ganhando maior ênfase nos trabalhos de termodinâmica química aplicada, visando descrever o comportamento do hexafluoreto de urânio.

Tais equacionamentos são de importância vital quando se quer estudar as relações de equilíbrio líquido-vapor, bem como para se obter subsídios para a modelagem e a simulação de, por exemplo, colunas de destilação multicomponente, com o intuito de se produzir hexafluoreto de urânio nuclearmente puro para uso em plantas de enriquecimento isotópico.

Será mostrado o porque do retorno das equações de estado cúbicas e as suas regras de mistura nos trabalhos publicados nas últimas duas décadas e os ganhos, em precisão e em tempo de processamento computacional das mesmas, nas descrições do comportamento de diversas substâncias.

Tal enfoque servirá de subsídio para o levantamento de equações que sirvam para um melhor dimensionamento de equipamentos que se utilizem de equilíbrios de fase utilizando o hexafluoreto de urânio, tais como colunas de destilação para purificação de UF<sub>6</sub> para plantas de enriquecimento isotópico, sistemas de lavagem de gases para controle ambiental, etc..

Para melhor compreensão, dividiremos o trabalho em três fases, a saber:

- 1) Levantamento do "estado de arte" dos estudos relativos às equações de estado e às suas regras de mistura;
- 2) Levantamento bibliográfico sobre propriedades do UF<sub>6</sub>, bem como dos componentes presentes no mesmo após a conversão do "yellow cake" em UF<sub>6</sub> e os processos de destilação;
- 3) Levantamento de dados experimentais e definição de equações de estado cúbicas que representem os componentes, suas relações de equilíbrio líquido-vapor, bem como a modelagem e simulação de uma coluna de destilação multicomponente, para obtenção de UF<sub>6</sub> (hexafluoreto de urânio) a ser utilizado nas unidades de separação isotópica.

Faremos então um breve apanhado do levantamento bibliográfico produzido até o momento.

## 1. AS EQUAÇÕES DE ESTADO E AS SUAS REGRAS DE MISTURA

### 1.1 As Equações de Estado (EDE's)

Segundo [01], "uma equação de estado pode ser definida como sendo a relação de equilíbrio entre a pressão (P), o volume molar (v), a temperatura (T) e a composição de uma substância (x), seja ela pura ou em uma mistura uniforme, na ausência de forças especiais". Assim:

$$f(P, v, T, x) = 0 \quad (1.1)$$

que, no caso de uma substância pura, terá a seguinte forma:

$$f(P, v, T) = 0 \quad (1.2)$$

A equação de estado mais simples é aquela que representa as propriedades de pressão, volume e temperatura (dados PVT) dos gases ideais (GI).

Existem muitas equações que vêm sendo publicadas desde o final do século passado. Para se ter uma idéia do volume de informações sobre o assunto, pode-se citar que em meados da década de 70, eram conhecidas mais de 150 EDE's dos mais variados tipos [02]. Outro autor, [3] verificou que existiam, no mesmo período, cerca de 112 modificações da equação de Redlich e Kwong [04] e, mais recentemente, no período 1980/1981, foram publicados cerca de 885 trabalhos sobre aplicações de EDE's, conforme [05].

Tendo em vista esse cenário, percebe-se que existe uma vasta literatura sobre o assunto o que, muitas vezes, pode dificultar a seleção de um determinado modelo para a realização de uma determinada tarefa. Entretanto, certos critérios gerais auxiliam a classificação das EDE's de acordo com a linha de pesquisa que as originaram, [06]. Dentre todas essas opções, dar-se-á maior atenção às equações da família VDW (van der Waals [07]).

### 1.2 Equações Cúbicas

Essas são as equações derivadas da equação de van der Waals [07], VDW, conforme apresentado em [8].

Algumas das principais vantagens apresentadas por essas equações frente às demais, são: a simplicidade da forma, a boa representação dos dados PVT e a possibilidade de se realizar estimativas precisas de propriedades termodinâmicas.

Alguns exemplos das equações VDW são:

- a de van der Waals [7] ou equação VDW;
- a de Redlich e Kwong [4] ou equação RK;

- a de Soave [9] ou equação RKS;
- a de Peng e Robinson [10] ou equação PR;
- e a de Adachi e Lu [11] ou equação AL.

No transcorrer do tempo foram propostas outras equações dessas família cujas formas são mais complexas do que as anteriormente apresentadas.

Verifica-se em [12], [13], [14], e [6] que há uma tendência atual de se retornar às formas mais simples (a original de van der Waals, [7], por exemplo) acrescidas de novos parâmetros que aprimoram os seus desempenhos sem comprometer a simplicidade. A translação do volume [15], [16] e [14] é um desses parâmetros.

### 1.3 Regras de Mistura

Segundo [17], há basicamente três tipos de regras, chamadas de regras de misturas, que ponderam os parâmetros das EDE's, tornando-as adequadas para serem aplicadas às misturas, ou seja, as EDE's, normalmente utilizadas para compostos puros, são, em suma, corrigidas para serem aplicadas à misturas com diversos componentes. São elas:

- a) regras gerais;
- b) regras de combinação (que consideram conceitos oriundos da mecânica estatística, agrupando EDE's e a energia potencial de interação entre as partículas);
- c) regras críticas ( que consideram o uso de propriedades das substâncias no ponto crítico).

De acordo com [18], as regras gerais podem ser divididas nos seguintes sub-grupos:

- regras clássicas (baseadas em modificações das equações cúbicas);
- regras baseadas na fração molar local (que consideram as energias de interação entre moléculas);
- regras dependentes da densidade da mistura (que são uma composição entre as duas primeiras).

### 1.4 Comentários Sobre as Equações de Estado e as Suas Regras de Mistura

Pelo que foi exposto nos itens anteriores verifica-se que:

- no tocante as EDE's, a literatura é bastante vasta, notando-se uma tendência de se utilizar as EDE's cúbicas ou da família VDW, em especial as EDE's RKS, PR e a forma original, proposta por van der Waals [7], aliada à modificações que, apesar de melhorar o seu desempenho, não afetam a sua simplicidade. Outras EDE's como a BWR (Benedict-Webb-Rubin) [19] e a virial [20], por exemplo, são ainda bastante empregadas, em casos específicos, como por exemplo, para hidrocarbonetos ou para substâncias no estado gasoso.
- as regras clássicas, com coeficientes binários, são intensamente empregadas em cálculos de propriedades de misturas, especialmente os de equilíbrio líquido-vapor.
- as regras baseadas nas propriedades de excesso, quer embasadas no conceito da composição local, quer no conceito da densidade da mistura, são opções bastante interessantes a serem consideradas, principalmente quando utilizadas com as EDE's cúbicas mais simples

( VDW, RKS, por exemplo), conforme pode ser observado no desenvolvimento da EDE apresentada em [21], [22] e [23].

## 2. A DESTILAÇÃO DE UF6

Quanto ao dimensionamento de colunas de destilação, tendo em vista a vastidão do assunto e as constantes sinopses publicadas, não nos ateremos ao assunto, neste trabalho.

Quanto as propriedades tanto do UF6 , bem como dos contaminates, os quais teremos que determinar em amostras padrão provenientes de diversas minas, a bibliografia já é bem mais restrita.

Quanto a destilação de UF6 , devemos citar o trabalho [24], onde está presente uma vasta bibliografia sobre o assunto. Observar que esse trabalho preocupa-se somente em analisar o dimensionamento de uma mistura binária composta de UF6 e de HF, mas que, após determinarmos as equações de estado representativas, será nosso ponto de partida.

## 3. CONCLUSÕES

Nosso trabalho tentará propor equações de estado cúbicas para a caracterização do UF6 e de seus contaminantes, sendo estabelecidas relações de equilíbrio líquido-vapor, que permitirão o desenvolvimento de equipamentos que se utilizem dessas relações, em especial colunas de destilação do UF6 , além de se propiciar um equacionamento mais consistente do comportamento do UF6 , tão necessário para os cálculos de dispersão atmosféricas, por exemplo, em caso de vazamento do material. Conforme pode ser visto em [25], além de uma maior proximidade com a realidade física, tal enfoque permite uma diminuição do tempo de processamento computacional, visto a simplicidade das equações de estado cúbicas.

## 4. BIBLIOGRAFIA

- [1] MARTIN, J.J. Equations of State. Ind. Eng. Chem., v.59, p.34-52, 1967.
- [02] KARAPETIANTZ, M. Thermodynamique Chimique. Moscou, Mir Publishers, 1978.
- [03] HORVATH, A.L. Redlich-Kwong Equation of State: Review for Chemical Engineering Calculations. Chem. Eng. Sci., v.29, p.1334-1340, 1974.
- [04] REDLICH, O.; KWONG, N.S. On the Thermodynamics of Solutions. Chem. Rev., v.44, p.243, 1949.
- [05] REID, R.C. Retrospective Comments on Physical Property Correlations. Fluid Phase Equilibria, v.13, p.1-15, 1983.
- [06] TERRON, L.R. Comunicação Pessoal., 1990.
- [07] VAN DER WAALS, J.D. Doctoral Dissertation, Leiden, 1873. (citado em Peng e Robinson, 1976).
- [08] ABBOTT, M.M. Cubic Equations of State. AICHE J., v.19, n.3, p.596-601, 1973.
- [09] SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. Chem. Eng. Sci., v.27, p.1197-1203, 1972.
- [10] PENG, D.-Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam., v.15, n.1, p.59-64, 1976.
- [11] ADACHI, Y.; LU, B.D.-Y. Simplest Equation of State for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations: A Modification of the van der Waals Equation. AICHE J., v.30, n.6, p.991-993, 1984.

- [12] TERRON, L.R. Termodinâmica Química dos Sistemas Reais. Apostila dos Cursos PQI-742/PQI792 Termodinâmica Química dos Sistemas Reais I/II: Substâncias Puras/ Misturas e Soluções. 1988a.
- [13] TERRON, L.R. Equações de Estado Cúbicas - Uma Revisão da Literatura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - "A ENGENHARIA QUÍMICA EM TEMPO DE MUDANÇA", 1988. Anais, 1988b.
- [14] TERRON, L.R. Contribuição ao Estudo das Equações de Estado Cúbicas: Equação de van der Waals Modificada Para Uso Com Substâncias Polares e em Ampla Faixa de Densidades. São Paulo, 1988. Tese (Livre Docência), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1988c.
- [15] PENELOUX, A.; RAUZY, E. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. Fluid Phase Equilibria, v.8, p.7-23, 1982.
- [16] WATSON, P.; CASCELLA, M.; MAY, D.; SALERNO, S.; TASSIOS, D. Prediction of Vapor Pressures and Saturated Molar Volumes with a Simple Cubic Equation of State: Part II: the van der Waals - 711 EOS. Fluid Phase Equilibria, v.27, p.35-52, 1986.
- [17] PEREIRA NETO, J.C. Alguns Aspectos das Propriedades dos Sistemas Simples e de Multicomponentes. São Paulo, 1989. 411 p. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1989.
- [18] TSONOPOULOS, C.; HEIDMAN, J.L. From Redlich-Kwong to the Present. Fluid Phase Equilibria, v.24, p.1-23, 1985.
- [19] BENEDICT, M.; WEBB G.B.; RUBIN, L.C. An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures. J. Chem. Phys., v. 8, p.334-345, 1940.
- [20] ABBOTT, M.M. Cubic Equations of State : An interpretative Review. Adv. in Chem. Ser., v.182, p.47-70, 1979.
- [21] GUPTE, P.A.; DAUBERT, T.E. Extension of UNIFAC to High Pressure VLE Using Vidal Mixing Rules. Fluid Phase Equilibria, v.28, p.155-170, 1986.
- [22] GUPTE, P.A.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Equation of State Mixing Rules from Ge Models. Fluid Phase Equilibria, v.29, p.485-494, 1986a.
- [23] HEIDEMANN, R.A.; KOKAL, S.L. Combined Excess Free Energy Models and Equations of State. Fluid Phase Equilibria, v.56, p.17-37, 1990.
- [24] ARAÚJO, E.F. Purificação de Hexafluoreto de Urânio. Dissertação de Mestrado, IPEN, 1986.
- [25] SILVA, E.R.F. Contribuição ao Estudo da Termodinâmica Contínua na Resolução de Problemas da Engenharia Química: Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas complexas. Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1992.