



CNEN/SP

ipen *Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares*

GOVERNO DO BRASIL

**IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE SF₆ NO
IPEN – CNEN/SP**

**José Adroaldo de ARAUJO, Felicitas Martha WIRKNER, Luiz Efran Torres MIRANDA e
Shigetsuki BABA**

IPEN Pub-366

ABRIL/1992

SÃO PAULO

**IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE SF₆ NO
IPEN – CNEN/SP**

**José Adroaldo de ARAUJO Felicitas Martha WIRKNER Luiz Efraim Torres MIRANDA e
Shigueaki BABA**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B12 10

SULFUR FLUORIDES
CHEMICAL PREPARATION
PURIFICATION

IPEN Doc 4235

Aprovado para publicação em 07/08/91

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es)

IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE SF₆ NO
IPEN-CNEN/SP *

José Adroaldo de ARAUJO, Felicitas Martha WIRKNER, Luiz
Efraim Torres MIRANDA e Shigueaki BABA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

Apresenta-se um estudo para a implantação de uma unidade de produção de hexafluoreto de enxofre com capacidade de 20 Ton/a no IPEN-CNEN/SP. No projeto básico aproveitou-se a tecnologia de geração de flúor já existente e a experiência de processo e projeto adquirida na produção de UF₆. O processo baseia-se na passagem de flúor gasoso na superfície de enxofre fundido, tendo-se estudado as variáveis significativas como a vazão e conteúdo de flúor na mistura gasosa, temperatura de operação e tempo de residência. O estudo permitiu a elaboração do projeto básico, com todos os detalhes e dispositivos de segurança para a obtenção de SF₆ dentro das especificações internacionais, com desenvolvimento de tecnologia autônoma para implantação e operação de unidades de compostos fluorados.

(*) Trabalho apresentado no XXXI Congresso Brasileiro de Química realizado em Recife-PE - Brasil em outubro de 1991

A SF₆ PRODUCTION PLANT AT IPEN-CNEN/SP

José Adroaldo de ARAUJO, Felicitas Martha WIRKNER, Luiz Efraim Torres MIRANDA and Sigueaki BABA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - Brazil

ABSTRACT

A study for the installation of a sulfur hexafluoride 20 T/y capacity plant at IPEN-CNEN/SP is presented. The existing fluorine generation technology and the project/process experience in UF₆ production were the start-up of this project. The SF₆ is obtained by passing gaseous fluorine over the surface of molten S. Flow rate, fluorine content in the gaseous mixture, operation temperature and residence time were studied for the process optimization. Based on the experimental data and taking in account safety criteria, a basic project was developed aiming a SF₆ production within international specifications. On the other hands, autonomous technology development for fluorine compounds has been achieved.

(*) Paper presented at XXXI Chemistry Brazilian Congress, Recife-PE-Brazil, October, 1991.

1 INTRODUÇÃO

Apresenta-se um estudo para a implantação de uma unidade de piloto para a produção de hexafluoreto de enxofre no IPEN-CNEN/SP. Esta decisão é produto de uma série de parâmetros que indicam que o IPEN desenvolveu um conjunto de competências necessárias à execução e operação de um projeto de tal natureza.

Dentre as tecnologias dominadas pelo IPEN, as de maior interesse à produção de SF_6 dizem respeito a

- a) que o IPEN dispõe de uma instalação geradora de flúor em funcionamento a qual suprirá o flúor gasoso para a unidade de SF_6 ,
- b) que o Departamento de Engenharia Química conta com pessoal qualificado para o desenvolvimento do processo, o manuseio de compostos fluorados (F_2 , SF_6 e produtos intermediários) e em engenharia de projetos,
- c) que a infra-estrutura e capacidade geradora de flúor do IPEN, aliadas aos seus laboratórios e utilidades permitirão, após a instalação da unidade proposta, assumir a responsabilidade de produção de 20 Ton/ano de SF_6 , com a devida garantia da qualidade. Nestas condições, a unidade de produção de SF_6 suprirá, em parte, o consumo nacional e possibilitará a transferência da tecnologia à indústria nacional em termos de desenvolvimento e complementação da demanda.

2 O HEXAFLUORETO DE ENXOFRE

O SF_6 é um gás inodoro, insípido, não inflamável e completamente atóxico. Possui elevada estabilidade química e boas características elétricas, fato que levou os investigadores a utilizá-lo em equipamentos elétricos e eletrônicos.

nicos, tais como disjuntores, capacitores, transformadores e componentes de microonda. Foi obtido inicialmente, por Moissan e Lebeau⁽¹⁾ pela queima de enxofre em atmosfera de flúor. O SF_6 é produzido industrialmente nos Estados Unidos, Inglaterra, França, Itália, Alemanha e, provavelmente, na União Soviética.

A obtenção industrial do SF_6 é realizada pela reação do flúor elementar com enxofre. A tecnologia convencional mais utilizada^(2,3,4) contacta o flúor com enxofre vaporizado na superfície de enxofre líquido (reator de enxofre fundido). O rendimento da reação depende da área de enxofre fundido, da composição do flúor (diluição com N_2), da temperatura de operação e do tempo de residência. Patentes mais recentes, citam o desenvolvimento de reatores de SF_6 nos quais a contactação do flúor é realizada com o enxofre nebulizado⁽⁵⁾ (gotículas de enxofre fundido) e com enxofre gasoso⁽⁶⁾ de tecnologia mais sofisticada. Na purificação de SF_6 , o método convencional utiliza somente fases de lavagem do gás com hidróxido alcalino, a pirólise e a secagem do gás. Métodos recentes introduziram uma purificação adicional com adsorvedores do tipo peneira molecular, carvão ativo e destilação sob pressão^(6,7).

2 PROCESSO

A obtenção de hexafluoreto de enxofre, neste trabalho, dá-se pela passagem do flúor gasoso na superfície de enxofre fundido. Segue-se a fase de purificação para eliminação das impurezas que acompanham o flúor e os subprodutos que se formam no processo. No final, o hexafluoreto de enxofre é armazenado sob a forma de gás liquefeito na sua pressão de vapor de $21,6 \text{ kg/cm}^2$, a 21°C . O flúor é fornecido continuamente pela unidade de produção do IPEN, por intermédio da operação de uma célula eletrolítica de 6000A.

O produto deve ser obtido conforme as especificações estabelecidas pela Comissão Internacional de Eletrotécnica (IEC) 376, 376A e 376B, apresentadas na Tabela I

3.1 Obtenção de Hexafluoreto de Enxofre

A produção de SF_6 em escala de laboratório, foi executada no Departamento de Engenharia Química do IPEN, utilizando-se reator com enxofre fundido

Tabela I - Especificação do SF_6 pelo IEC

| Componentes | Concentração (massa/massa) | |
|--|-------------------------------|------------------------------------|
| | mín | máx |
| SF_6 | 99,9% | |
| CF_4 | | 0,05% |
| $(O_2 + N_2)$ ar | | 0,05% |
| Água | | 15 ppm |
| Acidez expressa como HF | | 0,3ppm |
| Fluoretos hidrolizáveis expresso como HF | | 1 ppm |
| Teor de óleo | | 10 ppm |
| Toxidez* | | mortalidade <u>nu</u> <u>la</u> |

* Teste efetuado em camundongos (Certas impurezas que podem estar presentes nos gases, mesmo em concentrações muito pequenas, são altamente tóxicas. Assim sendo, elas não podem ser determinadas facilmente pelos métodos analíticos)

Dentre os diversos tipos de reatores de produção de SF_6 , optou-se por estudar como primeiro protótipo, o reator no qual o flúor flui sobre uma superfície de enxofre fundido

Escolheu-se este reator por ser o de tecnologia mais simples, permitindo o estudo simultâneo das diversas fases de purificação do SF₆. O flúor é fornecido continuamente através da operação de uma célula eletrolítica.

3.2 Purificação de Hexafluoreto de Enxofre

Na fase de purificação do SF₆ as impurezas são divididas em quatro categorias: pirolisáveis, hidrolisáveis, umidade e inertes.

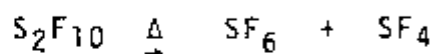
Para eliminar tais impurezas, faz-se fluir o SF₆ gasoso através de um forno de pirólise e de colunas de lavagem com água, lavagem com hidróxido de sódio e lavagem com ácido sulfúrico. Completa-se a purificação passando-se o gás através de duas colunas de alumina e duas colunas de destilação.

3.2.1 Purificação de SF₆ a pressão atmosférica

Antes do SF₆ ser comprimido, para subsequente liquefação, ele sofre a maior parte das fases de purificação.

3.2.1.1 Eliminação dos pirolisáveis

Nesta fase os contaminantes são decompostos termicamente, principalmente, o intermediário S₂F₁₀.

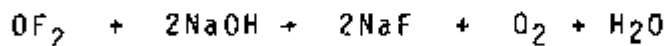
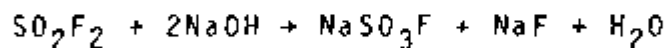
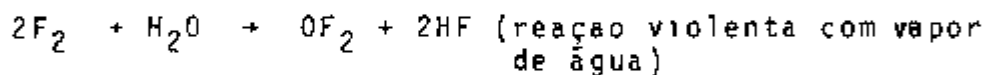
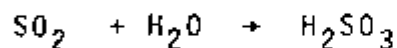
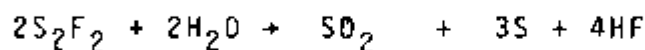
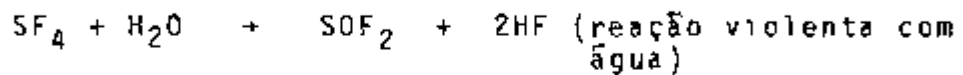


Um gás tóxico, mesmo em concentrações baixíssimas, o qual deve ser eliminado. Além deste composto, ocorre ainda a decomposição de outros fluoretos de enxofre, tais como SF₅OF, SF₂ e S₂F₂.

3 2 1 2 Eliminação dos hidrolisáveis

Efetua-se por intermédio de lavagem com água seguida de lavagem com hidróxido de sódio. O maior constituinte deste grupo é o SF_4 e o menos hidrolisável é o SO_2F_2 .

As reações envolvidas podem ser representadas como segue



O HF e resíduos de enxofre também são retidos nesta fase. Existe perigo de explosões durante este estágio, devendo-se controlar a quantidade de O_2 na água.

3 2 1 3 Eliminação de umidade

O SF_6 proveniente da fase anterior vem acompanhado por umidade cuja magnitude é função da pressão parcial de vapor. Sua eliminação é conseguida por uma lavagem em coluna de H_2SO_4 concentrado seguida de adsorção em alumina ativa.

3 2 1 4 Eliminação de inertes de baixo e de alto ponto de ebulição

Antes desta fase, o gás é submetido à separação de partículas em suspensão e, em seguida, é comprimido

Os inertes de baixo ponto de ebulição são removidos por destilação, após secagem do gás previamente comprimido O SF_6 liquefeito nesta fase é então destilado, eliminando-se aqueles inertes de alto ponto de ebulição, a exemplo do $(F_5S)_2O$

3 3 Estocagem do SF_6

Para armazenamento, resfria-se o SF_6 e coleta-se o gás liquefeito em um vaso de pressão No final transfere-se o SF_6 líquido para cilindros de estocagem, os quais foram previamente evacuados

4 PROJETO

4 1 Concepção da Planta (Diagrama de Blocos)

A Figura 1 mostra as fases de obtenção e purificação do SF_6 , resultantes dos experimentos de laboratório Os dados assim obtidos foram utilizados na elaboração do Projeto básico, após o estudo de todas as dificuldades relativas ao uso de flúor no processo, desde a sua geração, utilização e no tratamento dos efluentes gerados

4 2 Arranjo da instalação

Na Figura 2 apresenta-se em planta o arranjo dos equipamentos destinados a obtenção do SF_6

4 3 Estimativa de Custo da Instalação

A estimativa de custo em dólares pode ser observada na Tabela II

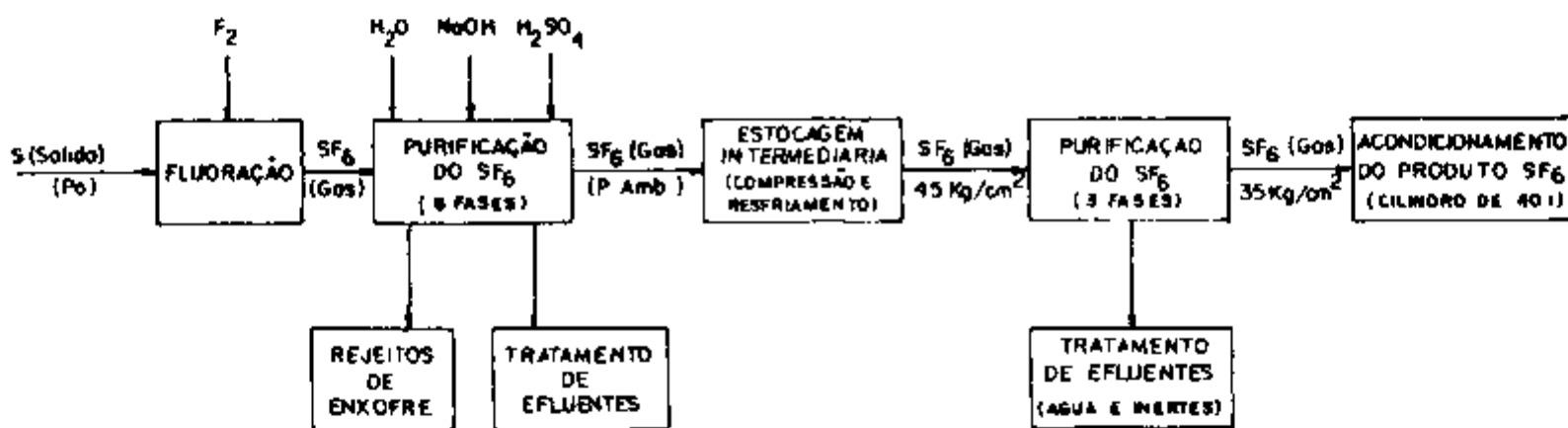


FIG 1 FASES DE OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DO SF₆

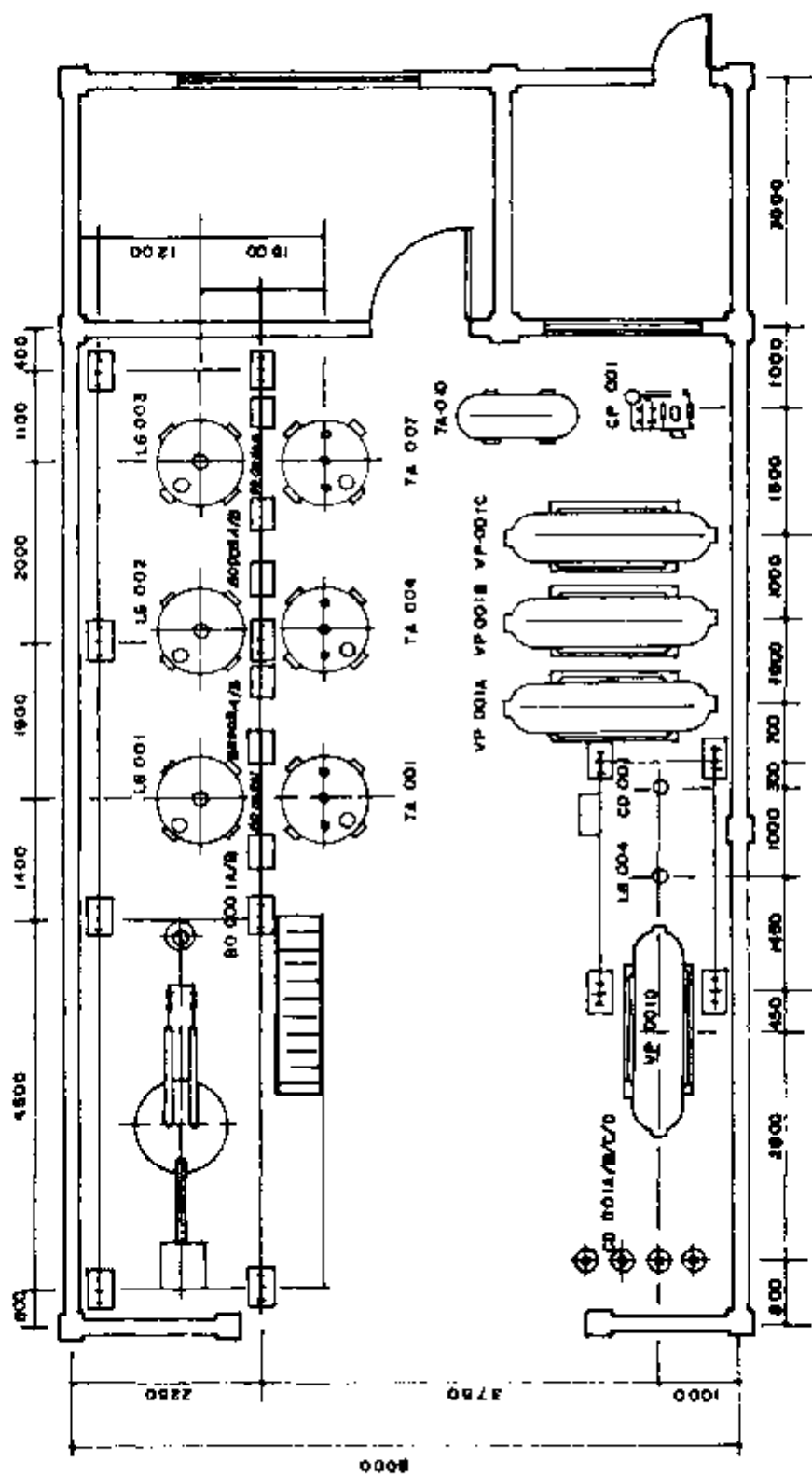


FIG 2 - ARRANJO BÁSICO

Tabela II Estimativa de Custos

| Classe | Título | US\$ | % |
|--------|--|------------|------|
| A | Arquitetura, construção civil e hidráulica | 40,000,00 | 5,7 |
| B | Equipamentos mecânicos | 95,000 00 | 13,1 |
| C | Linhas de Tubulações, válvulas etc | 45,000 00 | 6,4 |
| D | Instrumentação, painéis e materiais | 38,000 00 | 5,4 |
| E | Eleticidade, equipamentos e materiais | 17,000 00 | 2,4 |
| F | Equipamentos mecânicos, diversos, sistema de exaustão, etc | 45,000 00 | 6,4 |
| G | Equipamentos de Proteção Individual | 10,000 00 | 1,5 |
| H | Projeto básico e de detalhamento | 350,000 00 | 49,3 |
| I | Montagens industriais, estruturais e instalações | 30,000 00 | 4,2 |
| J | Imprevisíveis (fator de Segurança) | 40,000 00 | 5,6 |
| | TOTAL | 710,950 00 | 100 |

NOTA Não foram incluídas as despesas com as instalações de utilidades

4.4 Análise de Riscos

Durante a vida útil da instalação poderão ocorrer incidentes ou acidentes que para efeito de avaliação de sua magnitude, serão classificados como operações anormais e acidentes propriamente ditos

Operações anormais Eventos ou situações durante a operação da planta Não causaria danos sérios aos operadores no interior do edifício, nem afetam a área externa
Exemplos falha de energia elétrica, vazamentos de soluções ou gases

Acidentes Situações que podem liberar substâncias tóxicas dentro ou fora do edifício ou que poderão causar sérios danos aos operadores e/ou ao meio ambiente
Exemplos incêndio na moega de alimentação do enxofre, vazamento de flúor e vazamento de SF₆ durante sua purificação
As operações anormais e os acidentes foram analisados durante a execução do projeto, detectando-se as causas e propondo-se as medidas corretivas para o momento do evento
Pelas características altamente reativas e tóxicas do flúor, este poderá ocasionar desde lesões ao sistema respiratório dos operadores, até a combustão dos equipamentos devido as reações exotérmicas
Na prevenção de vazamentos de gases de processo, serão usados detectores de gases (F₂, SF₆), cobaias de sacrifício e um sistema de exatão de gases, de alta eficiência

5 CONCLUSÕES

O estudo apresentado neste trabalho permitiu

- a elaboração completa de um projeto básico para a instalação de uma unidade de produção de SF₆ com capacidade nominal de 20 Ton/ano,
- O desenvolvimento de uma tecnologia autônoma em processo de fabricação de SF₆, com aproveitamento da capacidade geradora de flúor do IPEN
- ao IPEN colaborar com as prioridades de nacionalização, evidenciadas pelo Núcleo de Articulações com a Indústria/NAI do Setor Elétrico GT-18, coordenado pela Eitrobrás (8)

Para a consolidação e operacionalidade do projeto, este foi submetido a FINEP que concluiu pela sua exequibilidade e oportunidade da tecnologia, dando parecer favorável ao seu financiamento

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- KIRK, O Encyclopedia of Chemical Technology 3 ed 1990 Vol 10, p 799-811
- 2- ESTADOS UNIDOS U S Patent 2,555,739 Sulfur Hexafluoride GALL, J F 1951
- 3- SIANESI, D Moderni aspetti e sviluppi della chimica del fluoro Chim. Ind., 46 (883-94), 1964
- 4- LOWDERMILK, F R, DANEHOWER R G MILLER, H C Pilot plant study of fluorine and its derivatives J. Chem. Educ., 1951 p 246-52

- 5- FRANÇA Eur Pat Appl EP 87,338 Continuous preparation of sulfur hexafluoride in a flame reactor
JACCAUD, M & DUCOURRET A J F 1983
- 6- ALEMANHA Ger Offen Patent 2,816 693 Method and apparatus for manufacturing sulfur hexafluorane of high purity GIOACCHINO, A D; TOMMASI G, MANUELE, M 1978
- 7- ITALIA Ital Patent 790,319 High purity sulfur hexafluoride TRUPIANO R & SPERANDIO, C 1967
- 8- ELETROBRÁS Nacionalização partes peças e componentes GT-18/NAI Gás SF₆ hexafluoreto de enxofre 1987