

# **OBTENÇÃO DE AGLOMERADOS DE FLUORETO DE SÓDIO PARA ADSORÇÃO SELETIVA DE HEXAFLUORETO DE URÂNIO (UF<sub>6</sub>)**

Angela R. Castro\*, Celso Maximiano\* ; Rene Shimba\* ;Eduardo R. F. Silva\*\*.

\* COPESP - Coordenadoria Para Projetos Especiais  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242  
CEP 05508-900 Caixa Postal 11.253  
Cid. Universitária-USP-São Paulo-S.P.

\*\*IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Travessa R, 400  
CEP 05508-900  
Cid. Universitária-USP-São Paulo-S.P.

## **ABSTRACT**

Uranium Hexafluoride (UF<sub>6</sub>) and Sodium Fluoride (NaF) reacts reversibly to form a solid complex. Such reversibility accounts for the great interest in using Sodium Fluoride (NaF) to separate Uranium Hexafluoride (UF<sub>6</sub>) from other gases. Therefore a chemical trap offers an alternative to the criogenic trapping device.

## **INTRODUÇÃO**

No ciclo do combustível utilizamos o hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>) que é extremamente corrosivo, radioativo e tóxico. A pureza necessária à utilização do UF<sub>6</sub> é muito elevada em diversas operações sendo necessário "purgar" UF<sub>6</sub> impuro das instalações. Dado que o material não pode atingir o ambiente e nem gerar rejeitos a serem tratados é muito importante o uso de separadores (armadilhas) para retirar O UF<sub>6</sub> da corrente de gases que serão tratados por métodos convencionais.

Os separadores utilizando criogenia possuem alto custo energético. A opção mais econômica seria a utilização de armadilhas químicas regeneráveis.

O fluoreto de sódio (NaF) é reconhecido como adsorvente físico e químico reversível do UF<sub>6</sub> e do fluoreto de hidrogênio (HF). A adsorção é seletiva inclusive para outros fluoretos metálicos voláteis.

A literatura e nossas experiências demonstram que a obtenção do aglomerado e seu tratamento é fundamental nas características do leito de adsorção.

São fatores importantes: o formato bem como a área superficial, a pressão de compactação, a temperatura de ativação, a temperatura de reação, a pressão de operação, a composição e granulometria do sal de NaF utilizado, o processo de fabricação do aglomerado, etc..

Com base nos resultados obtidos está sendo efetuado um programa de otimização dos parâmetros envolvendo a fabricação do aglomerado, condições de adsorção, dessorção seletiva e regeneração dos aglomerados.

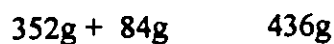
## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A reação entre hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ) e fluoreto de sódio (NaF) foi verificada primeiramente por Ruff e Heinzelman em 1911 [1]. Grosse, em 1941, relatou que HF era necessário a reação, resultando em um complexo ternário [1].

Estudos posteriores de Massoth [2] mostraram a formação do complexo  $UF_6 \cdot 3NaF$  e que apenas 0,4 da fração molar do NaF é convertida.

Katz [3], concluiu que o complexo formado é  $UF_6 \cdot 2NaF$ .

Será então suposta a seguinte reação:



Portanto, cada 84 gramas de NaF deveriam reter teoricamente 352g de  $UF_6$ . Ou seja 1g NaF reteria 352/84 g $UF_6$  ou melhor ainda 4.19g $UF_6$ /gNaF.

A absorção de  $UF_6$  pelas pastilhas de NaF ocorre através de dois mecanismos [1]:

a) O mecanismo de adsorção físico que é devido a forças de Van der Waals e é similar a uma condensação, envolvendo uma quantidade de calor liberada equivalente a uma condensação (de 5 a 10 Kcal/mol). Trata-se de um processo muito rápido. A adsorção física é observada somente a temperaturas abaixo da ebulição do  $UF_6$ .

b) A adsorção química que ocorre a temperaturas muito acima da ebulição do  $UF_6$ . Possui forças de ligação mais intensas e envolve energias da ordem de 100 Kcal/mol. A taxa de reação é bem menor que no caso da adsorção física e em alguns casos envolve energia de ativação.

## EXPERIMENTO

É feita a amostragem conforme o esquema apresentado na figura 01, sendo bombeado todo o ar da tubulação enquanto a armadilha criogênica estiver aquecida.

São zerados os sensores e feito o teste de verificação de vazamentos.

As amostras do gás são então coletadas e posteriormente permite-se a passagem do gás ( $UF_6$ ) pela tubulação sendo monitoradas a pressão P1 e a temperatura T1.

Anota-se então a variação de pressão P1 e de temperatura T1, com intervalos de 1 minuto, durante 15 minutos, após passados os 15 minutos anotar a pressão P1 e a temperatura T1 com intervalos de 15 minutos.

Se a pressão em P1 indicar 0.00 mbar recomeça-se o procedimento, senão se a pressão em P1 estiver estabilizada em uma pressão qualquer continua-se o experimento coletando uma amostra, dando por encerrada a experiência.

Observar que o NaF foi pesado antes e depois da reação.

Durante a operação são coletadas algumas ampolas com o gás da armadilha após a mesma ter sido exposta ao gás. Abrimos o cilindro de  $UF_6$ , expomos o NaF ao gás ( $UF_6$ ). Fechamos a válvula do cilindro e aguardamos até a pressão na armadilha se estabilizar, antes de retirar a amostra.

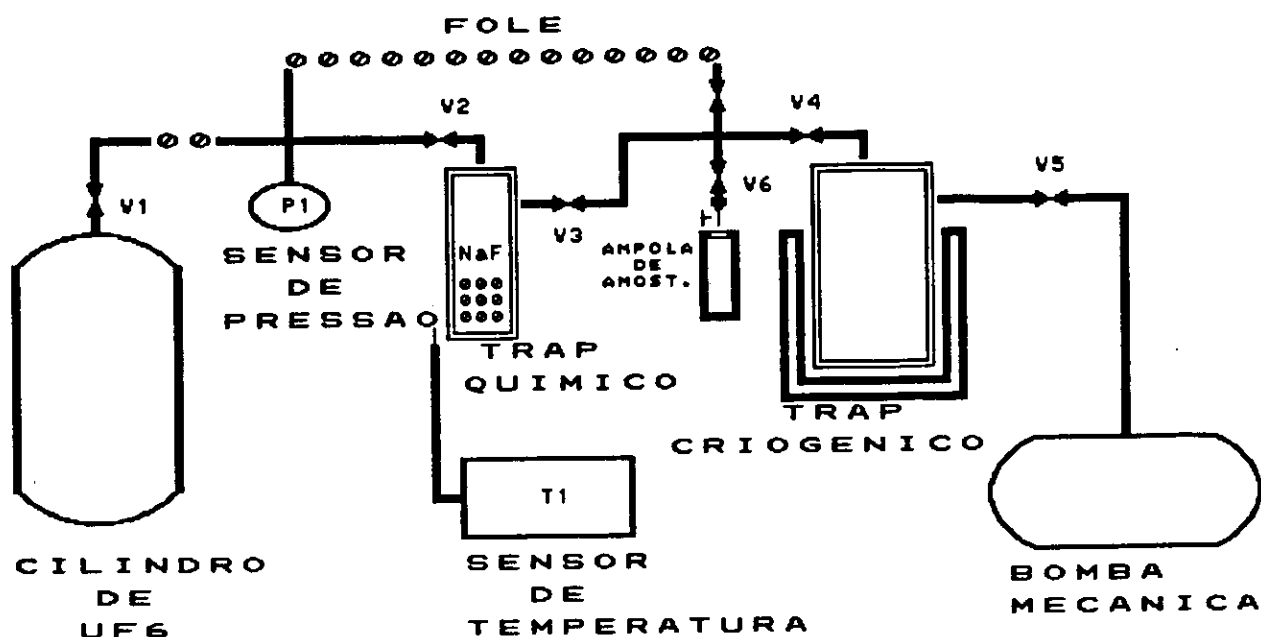


Figura 1: Esquema Simplificado do Experimento

No início, todo o  $UF_6$  existente na armadilha após o fechamento da válvula, é absorvido rapidamente. Após várias passagens de gás a pressão começa a se estabilizar indicando que as pastilhas estão saturadas. Nesse ponto é coletado outra amostra para análise. Neste caso a experiência é encerrada, e a amostra de NaF agora contendo  $UF_6$  é pesada. A diferença de massa é atribuída exclusivamente ao  $UF_6$  absorvido.

## RESULTADOS

Para a produção das primeiras pastilhas de NaF foram levados em consideração as seguintes variáveis:

- Dimensão da pastilha
- Área específica da pastilha
- Porosidade
- Densidade

Os resultados são apresentados nas tabelas 1, 2 3, e 4.

**Tabela 01** Resultados das Experiências das pastilhas com pouca compressão

Experiência	1º	2º	3º
Antes da adsorção massa do NaF seco ( $m_i$ )	430g	383.3g	383.3g
Após a adsorção massa do NaF+ UF <sub>6</sub> ( $m_f$ )	500g	453.3g	483.3g
UF <sub>6</sub> adsorvido $m_{UF_6}=m_f-m_i$	70g	70g	100g
massa teórica de UF <sub>6</sub> adsorvida $m_i*4.19=$	1801.7g	1606.03g	1606.03g
Rendimento $(m_f-m_i)/m_i*4.19=$	0.03885	0.04358	0.06226

**Tabela 02** Resultados das Experiências das pastilhas com muita compressão

Experiência	6º	7º	8º
Antes da adsorção massa do NaF seco ( $m_i$ )	414.86g	107.53g	225.90g
Após a adsorção massa do NaF+ UF <sub>6</sub> ( $m_f$ )	422.11g	118.90g	227.70g
UF <sub>6</sub> adsorvido $m_{UF_6}=m_f-m_i$	7.25g	11.37g	1.80g
massa teórica de UF <sub>6</sub> adsorvida $m_i*4.19=$	1738.26g	450.55g	946.52g
Rendimento $(m_f-m_i)/m_i*4.19=$	0.00417	0.02523	0.0190

**Tabela 03** Resultados das Experiências das pastilhas com muita compressão

Experiência	9º	10º	11º
Antes da adsorção massa do NaF seco ( $m_i$ )	227.00g	149.40g	94.40g

Após a adsorção massa do NaF+ UF <sub>6</sub> (m <sub>f</sub> )	248.00g	177.40g	170.56g
UF <sub>6</sub> adsorvido mUF <sub>6</sub> =m <sub>f</sub> -m <sub>i</sub>	21.00g	28.00g	76.16g
massa teórica de UF <sub>6</sub> adsorvida m <sub>i</sub> *4.19=	951.13g	625.99g	395.53g
Rendimento (m <sub>f</sub> -m <sub>i</sub> )/m <sub>i</sub> *4.19=	0.0283	0.04473	0.19967

**Tabela 04** Resultados das Experiências das pastilhas com aglomerante sofrendo sinterização

Experiência	12º	13º	14º
Antes da adsorção massa do NaF seco (m <sub>i</sub> )	63.37g	62.92g	91.85g
Após a adsorção massa do NaF+ UF <sub>6</sub> (m <sub>f</sub> )	110.80g	115.01g	112.31g
UF <sub>6</sub> adsorvido mUF <sub>6</sub> =m <sub>f</sub> -m <sub>i</sub>	47.43g	52.09g	20.46g
massa teórica de UF <sub>6</sub> adsorvida m <sub>i</sub> *4.19=	265.52g	263.63g	384.85g
Rendimento (m <sub>f</sub> -m <sub>i</sub> )/m <sub>i</sub> *4.19=	0.1786	0.1976	0.0532

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para podermos analisar os resultados das experiências adotamos um rendimento que se define da seguinte forma:

$$\text{Rendimento} = (\text{massa real de UF}_6 \text{ adsorvida}) / (\text{massa teórica de UF}_6 \text{ adsorvida}).$$

Nas experiências 1º, 2º, 3º e 6º a 11º as pastilhas foram confeccionadas sofrendo somente a compressão; já nas pastilhas confeccionadas nas experiências 12º, 13º e 14º foram adicionados aglutinantes, sofrendo também sinterização.

Nas experiências 2º e 3º as quantidades de NaF que foram colocadas nas armadilhas criogênicas foram as mesmas. Somente na 3º experiência foi colocado em volta da armadilha criogênica uma cinta térmica para o seu aquecimento. Com base nos rendimentos podemos concluir que com o aumento da temperatura resulta em um rendimento de adsorção maior também.

E também comparando as experiências 12º a 14º com as anteriores podemos notar que com a sinterização juntamente com os aglutinantes o rendimento de adsorção aumentou muito.

## REFERÊNCIAS

[1] McNesse, L.E.; "An Experimental Study Of Sorption of Uranium Hexafluoride By Sodium Fluoride Pellets And Mathematical Analysis Of Diffusion With Simultaneous Reaction". Oak Ridge National Laboratory - 1963.

[2] Massoth, F.E.; Hensel, W.E. - "Kinetics Of The Reaction Of  $UF_6$  With NaF Powder, Pellets and Crushed Pellets". - Goodyen Atomic Corporation - 1958

[3] Katz, S. - "Apparatus For The Gasometric Study Of Solid Gas Reaction: NaF With HF and  $UF_6$ " - Oak Ridge National Laboratory - 1963