

ESTUDO DO DESEMPENHO COMPARATIVO DE ÂNODOS DE CARBONO AMORFO, EM CÉLULA DE GERAÇÃO DE FLÚOR ELEMENTAR DE TEMPERATURA MÉDIA

Felisberto Pedro da Silva e Paulo Íris Ferreira

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

No presente trabalho, foi estudado o desempenho de ânodos de carbono amorfo produzido no País comparativamente ao carbono amorfo importado, em célula eletrolítica de geração de flúor de temperatura média (95 ± 5 °C). Amostras de ambos os materiais foram inicialmente submetidas a uma caracterização física e química. Ânodos com as dimensões de 414 mm x 60 mm x 15 mm confeccionados em carbono amorfo nacional e importado foram ensaiados numa célula eletrolítica contendo eletrólito KF.2HF sob tensão aplicada (8 a 12) Volts. Os experimentos foram conduzidos para a determinação da vida média do ânodo em serviço. A vida média em serviço do carbono importado é muito maior do que a do material nacional. O revestimento do contato elétrico dos ânodos com uma película de níquel ou o uso da adição de fluoreto de lítio (LiF) ao eletrólito melhora sensivelmente a vida em serviço dos ânodos nacional e importado.

I. INTRODUÇÃO

O flúor elementar é em geral, produzido pela eletrólise do fluoreto de hidrogênio (HF) contido no eletrólito KF.2HF em célula eletrolítica de temperatura média (95 ± 5 °C), e ânodos de carbono amorfo.

A maior aplicação do flúor elementar é na obtenção do hexafluoreto de urânio (UF₆), matéria prima para a separação isotópica do urânio 235 contido^[1]. Este material também é empregado na obtenção dos hexafluoretos de enxofre, tungstênio e na fluoração de plásticos^[2].

No final da década de 70, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN iniciou as pesquisas de eletrólise em célula de laboratório^{[3][4]} para a obtenção do flúor elementar destinado às pesquisas de obtenção do hexafluoreto de urânio (UF₆). Posteriormente, uma célula de porte industrial (6000 A)^{[6][7]} foi construída para atender a demanda de consumo na produção do hexafluoreto de urânio. As dificuldades na importação do carbono amorfo induziram a fabricação de carbono amorfo no País com tecnologia nacional^[5]. Entretanto, várias dificuldades surgiram durante a eletrólise para a geração de flúor.

O objetivo deste trabalho foi testar comparativamente o desempenho de ânodos de carbono amorfo nacional e importado em célula de laboratório.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O carbono amorfo obtido na forma paralelepípedica nas dimensões de 648 mm x 203 mm x 51 mm foi transformado em peças de 314 mm x 60 mm x 15 mm, com uma área disponível para operar com uma densidade de corrente elétrica até 140 mA/cm² e corrente elétrica nominal de 40 Ampère. Paralelamente, amostras nas dimensões exigidas, conforme a exigência da norma a ser empregada foram retiradas do carbono para serem submetidas aos ensaios físicos e químicos da caracterização do material. Os dados resultantes da caracterização dos carbonos amorfos nacional e importado encontram-se nas TABELAS 1 e 2. O eletrólito KF.2HF utilizado nos experimentos foi preparado à partir do hidrogêniofluoreto de potássio (KF.HF) com o fluoreto de hidrogênio anidro (HF), num reator apropriado com sistema de agitação e posteriormente, transferido para a cuba onde foi mantido liquefeito a 95°C.

Os ânodos foram montados em barras individuais de cobre eletrolítico e fixos com parafusos de aço cromomolibdênio AISI 4140.

O conjunto anódico foi inserido na cuba e energizado com uma tensão inicial de 6 Volts com corrente elétrica inicial variando entre 2 e 5 Ampères. Para diminuir o teor d'água no eletrólito recém preparado usou-se a técnica do condicionamento do eletrólito com ânodo de níquel ou com a adição de fluoreto de lítio ao eletrólito.

A corrente elétrica foi monitorada externamente à célula por meio de um amperímetro e assim foi possível detectar a falha do ânodo e também instabilidades que ocorrem na corrente elétrica.

Oito experimentos foram realizados com parâmetros similares de composição do eletrólito, temperatura, ânodos, corrente e tensão elétrica e método de fixação do ânodo na barra de sustentação. Dois outros experimentos foram realizados, sendo um com o par de ânodos revestidos na superfície do contato elétrico com uma película de níquel em eletrólito convencional; outro sem revestimento, testado num eletrólito contendo 2 % em massa de fluoreto de lítio^[5] (Figura 1).

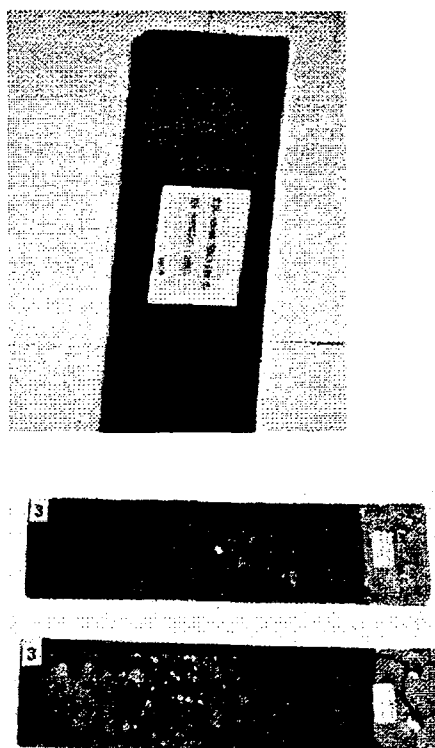


Figura 1. Ânodo de Carbono com a Superfície do Contato Elétrico Revestida com uma Película de Níquel antes e após a Eletrolise.

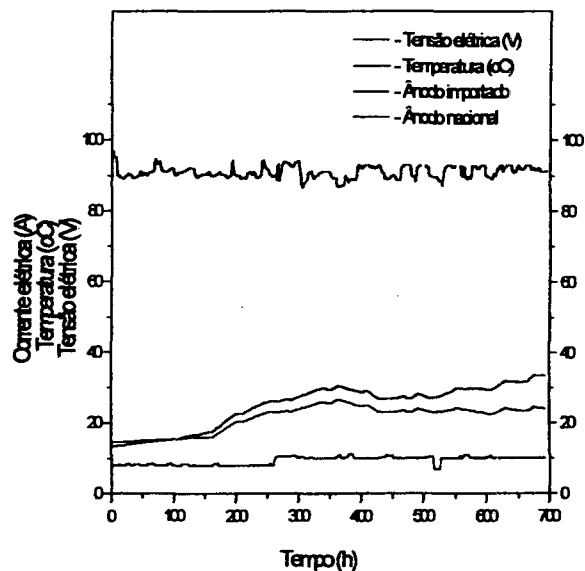


Figura 2. Gráfico do Experimento com Ânodos de Carbono Operando no Eletrólito KF.2HF, com Adição de 2 % em Massa de LiF.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise espectrográfica mostram que do ponto de vista de elementos traços presentes nos carbonos, apenas os teores de zinco, enxofre e sódio são sensivelmente diferentes entre o carbono nacional e o importado. Isto pode ser devido às diferentes origens das matérias primas utilizadas na confecção destes carbonos.

Na TABELA 1, são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de tração, compressão e flexão, obtidos para os dois tipos de carbono. Para efeito de comparação foram incluídos na tabela os valores de referência para carbonos sugeridos na literatura^[8].

A análise dos resultados mostrados na TABELA 1, permite verificar que a resistência à compressão dos dois materiais é praticamente igual e é coerente com a faixa de valores de referência. Por outro lado, o valor de resistência à flexão obtido para o carbono nacional é ligeiramente inferior àquele obtido para o carbono importado. Além disso, o valor de resistência à flexão do carbono nacional está abaixo do limite inferior da faixa de referência de 1,53 - 4,08 kgf/cm² disponível na literatura.

TABELA 1. Resultados dos Ensaios Físicos dos Carbonos Nacional e Importado.

	R. C	R. F	R. T
Ânodo Nacional	6,80 ± 0,93	1,30 ± 0,11	0,40 ± 0,06
Ânodo Importado	6,40 ± 0,65	1,50 ± 0,14	0,90 ± 0,07
Valor ref. ^[8]	5,10 - 10,20	1,53 - 4,08	0,62 - 1,53

Legenda :

R . C = Resistência à compressão (kgf/mm²)

R . F = Resistência à flexão (kgf/mm²)

R . T = Resistência à tração (kgf/mm²)

No que concerne à resistência à tração, o material importado tem uma resistência ligeiramente superior ao dobro da resistência do material nacional.

Os resultados das medidas de permeabilidade, porosidade, densidade e resistividade elétrica obtidas para os carbonos nacional e importado são apresentados na TABELA 2. Da análise desses resultados é possível se verificar que :

TABELA 2. Resultados de Propriedades Físicas para os Carbonos Nacional e Importado.

	A . I	A . N
Teor de grafitação (%)	7	0
Permeabilidade (Darcy)	0,188	1,350
Porosidade (%)	23,770	22,370
Densidade geométrica (g/cm ³) medida no IPEN	1,514	1,505
Resistividade (Ω . m)	4,1x10 ⁻⁵	6,6x10 ⁻⁵

Legenda : A.I = Ânodo importado; A.N= Ânodo nacional

- a permeabilidade do material nacional é sete vezes maior que a permeabilidade do material importado, indicando a presença de uma alta fração de poros interconectados;

- a densidade geométrica dos dois materiais é praticamente a mesma, indicando uma mesma porosidade total (poros fechados e poros interconectados);

- o processo empregado na obtenção do material importado provavelmente envolveu um tratamento de grafitação (7% de grafita), diferindo do processo utilizado no país, que não envolveu este tratamento (ausência de grafita).

Os resultados da análise metalográfica óptica dos carbonos nacional e importado são apresentados na Figura 3. A análise de tamanho médio de poros mostra que o material nacional contém uma distribuição bimodal de tamanho de poros situadas em (19 ± 5) μm (poros finos) e (74 ± 15) μm (poros grosseiros). Uma vista da microestrutura é apresentada na micrografia (a) da Figura 3.



a) Magnificação: 52 X.



(b) Magnificação : 52 X.

Figura 3. Metalografia Óptica dos Carbonos Nacional (a) e Importado (b).

Por outro lado, o carbono importado apresenta uma distribuição uniforme de tamanho de poros com média situada em (14 ± 6) μm. Uma vista da microestrutura é apresentada na micrografia (b) da Figura 3.

TABELA 3. Resultados Obtidos nos Experimentos Conduzidos na Eletrólise.

A	B	C	D	E	F	G
1	110	8,5	0,41	I	93,6	A . I
				Q		A . N
2	74	11,0	0,44	I	94,1	A . I
				Q		A . N
3	124	11,5	0,43	I	93,8	A . I
				Q		A . N
4	165	11,0	0,44	I	93,5	A . I
				Q		A . N
5	173	10,2	0,48	I	94,2	A . I
				Q		A . N
6	277	10,5	0,49	Q	94,3	A . I
	130			Q		A . N
7	113	10,2	0,43	I	94,5	A . I
				Q		A . N
8	135	10,5	0,44	I	94,1	A . I
				Q		A . N
9	630	11,0	0,46	Q	93,5	A . I
				Q		A . N
10	696	11,2	0,41	I	93,2	A . I
				I		A . N

Legenda : A . I = ânodo importado, A . N = ânodo nacional, Q = quebrado, I = inteiro, A = número do experimento, B = tempo em operação (h) C = Tensão elétrica (Volts), D = teor de água no eletrólito (%), E = interrupção do experimento, F = temperatura média do eletrólito (°C), G = identificação do carbono.

A análise dos resultados mostrados na TABELA 3 - permite verificar que :

- nos experimentos de números 1 a 8, conduzidos com ânodos sem revestimento do contato elétrico e operando em eletrólito convencional KF.2HF, que o ânodo de carbono nacional quebrou sempre antes do importado, levando à interrupção do experimento. A vida média em

serviço do ânodo nacional é de 130 horas e do importado maior do que 250 horas.

- no experimento número 9, o contato elétrico dos ânodos foi revestido com uma película de níquel e eletrólito KF.2HF, obtendo uma vida útil em serviço de 630 horas para o par de ânodos.

- no experimento número 10, os ânodos não foram revestidos e o eletrólito KF.2HF foi preparado com 2 % em massa de fluoreto de lítio (LiF). Neste experimento, a vida em serviço do par de ânodos foi de 696 horas.

IV. CONCLUSÕES

O estudo realizado no presente trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- a vida útil em serviço de ânodos nacionais é muito inferior à dos ânodos importados, quando se usa o eletrólito convencional;

- do ponto de vista de composição química os ânodos nacional e importado não diferem muito entre si. Entretanto, foram observadas diferenças notáveis no que concerne às propriedades físicas: a resistividade elétrica do carbono nacional é 1,6 vezes maior que a do carbono importado; a permeabilidade do carbono nacional é 7 vezes maior que a permeabilidade do carbono importado; embora as resistências mecânicas em compressão e em flexão sejam praticamente iguais para os dois carbonos, a resistência mecânica em tração do carbono do ânodo importado é o dobro da resistência do carbono nacional.

- a ruptura do ânodo em serviço está associada provavelmente à formação de um composto (KF.nHF, com $n \leq 2$) no seu interior, como consequência da permeação do eletrólito pelo interior do material do ânodo.

- a vida útil em serviço de ânodos recobertos com níquel é muito superior à de ânodos não revestidos.

- a adição de 2% em massa de fluoreto de lítio ao eletrólito KF.2HF melhora sensivelmente o desempenho em serviço dos ânodos.

REFERÊNCIAS

[1] ROYSTON, D and RING, R.J. - *The production of fluorine* - ATOMIC ENERGY, July p.14 - 19 (1977).

[2] BANKS, R. E., SHARP, D.N.A. and TATLOW, J.C. - *FLUORINE - The First Hundred Years (1886 - 1986)* - A publication Contemporaneous with the International Symposium to mark the Centenary of the Isolation of Fluorine, Paris, 25 - 29 August, (1986).

[3] ABRÃO, A.; IKUTA, A.; WIRKNER, F. M. ; SILVA, F. P. - *Produção de flúor elementar no IPEN. Situação atual no Brasil e perspectivas futuras*- abril (1981).

[4] ABRÃO, A. - *O ciclo do urânio no IPEN* - Publ. IPEN - pub - 398, Set..(1994).

[5] SILVA, F. P - *Estudo do desempenho comparativo de ânodos de carbono amorfo, em célula de geração de flúor elementar de temperatura média* - Dissertação apresentada com parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em ciências na área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear - São Paulo -1997.

[6] JACOBSON, J., HENDERSON, W. K., FLEMING, T. P., LEVIN, R. N. and MARSHALL, J. A. - *Ind. Engng. Chem.* 47 (5): 878 - 82 (1955).

[7] DYKSTRA, J.; KATZ, S., CLIFFORD, C. B.; POWELL, E. W. and MOUTILLON, G.H. - *Ind. Engng. Chem.* 47 (5): 883 - 87 (1955).

[8] PARISOT, J. et ALBERT, P.- *Les Matériaux dans L' Industrie Chimique - Carbones amorphes, graphites - Techniques de L'Ingenieur Chimie, Génie Chimique, P. J* 4510 - 2.

ABSTRACT

In this work the performance of national and imported amorphous carbon anodes were investigated in medium temperature ($95 \pm 5^\circ\text{C}$) electrolytic cell for fluorine generation. Both carbons were initially submitted to chemical and physical characterization. Prismatic anodes 414 mm x 60 mm x 15 mm were fabricated in material and imported amorphous carbon and tested in a cell containing KF.2HF under applied voltage of 8-12 Volts. The average service life of imported carbon is much higher than that observed for the national carbon. The coating of the electrical contact of the anodes with nickel or the use of addition of LiF to the electrolyte, were seen to improve the anode service life.