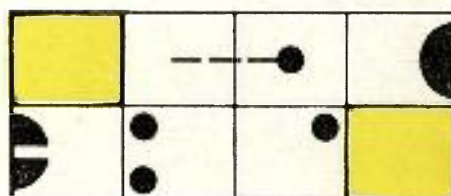


UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA



**ANÁLISE EXERGÉTICA  
DO CICLO DO URÂNIO COMBUSTÍVEL  
ETAPA INTERMEDIÁRIA DE OBTENÇÃO DO UF<sub>6</sub>**

Carlos Vicente Goulart de Azevedo

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**ANÁLISE EXERGÉTICA DO CICLO DO URÂNIO COMBUSTÍVEL  
ETAPA INTERMEDIÁRIA DE OBTENÇÃO DO UF<sub>6</sub>**

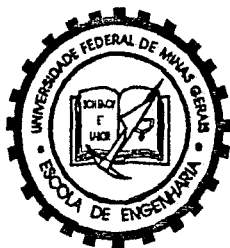
**Autor: Carlos Vicente Goulart de Azevedo**

**Orientador: Prof. Omar Campos Ferreira**

**Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Curso de Ciências e Técnicas Nucleares da  
Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários para obtenção  
do grau de Mestre.**

**Belo Horizonte**

**1996**



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

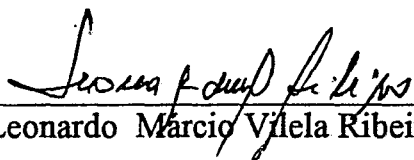
**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO**

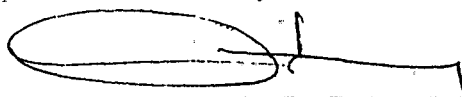
**“ANÁLISE EXERGÉTICA DO CICLO DO URÂNIO COMBUSTÍVEL - ETAPA INTERMEDIÁRIA DE OBTENÇÃO DO UF<sub>6</sub>”.**

**NOME DO ALUNO: CARLOS VICENTE GOULART DE AZEVEDO**

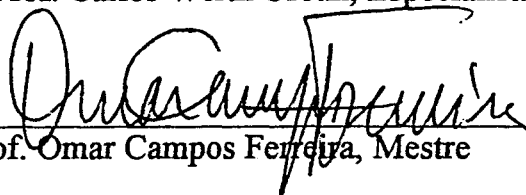
Dissertação defendida e aprovada pela Comissão Examinadora constituída por:

  
Prof. Jair Carlos Mello, Livre Docente

  
Prof. Leonardo Marcio Vilela Ribeiro, Mestre

  
Prof. Carlos Werth Urban, Especialista

**ORIENTADOR:**

  
Prof. Omar Campos Ferreira, Mestre

Belo Horizonte, 13 de dezembro de 1996.

Área de Concentração: Energia Nuclear

## AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, por ter incentivado e possibilitado a realização deste trabalho,

Aos professores do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG, pelos ensinamentos e colaboração durante o curso,

Ao professor Omar Campos Ferreira, pelos ensinamentos, pela orientação e pelo apoio em todo o desenvolvimento do trabalho,

Aos colegas do CDTN, em especial, aos amigos da Supervisão de Reatores, pela colaboração e incentivo,

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho,

o meu sincero muito obrigado.

## AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, por ter incentivado e possibilitado a realização deste trabalho,

Aos professores do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG, pelos ensinamentos e colaboração durante o curso,

Ao professor Omar Campos Ferreira, pelos ensinamentos, pela orientação e pelo apoio em todo o desenvolvimento do trabalho,

Aos colegas do CDTN, em especial, aos amigos da Supervisão de Reatores, pela colaboração e incentivo,

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho,

o meu sincero muito obrigado.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>1. - INTRODUÇÃO</b>	3
1.1 - A CONCEITUAÇÃO DA EXERGIA	5
1.1.1 - LEI DE GOUY-STODOLA	5
1.1.2 - O CONCEITO DE EXERGIA	7
1.1.3 - SISTEMAS REATIVOS	9
1.2 - BALANÇO EXERGÉTICO A PARÂMETROS AMBIENTAIS CONSTANTES	12
1.3 - NÍVEL DE REFERÊNCIA PARA O CÁLCULO DA EXERGIA	16
1.4 - ESPÉCIES DE REFERÊNCIA	18
1.5 - EXERGIA QUÍMICA DE SOLUÇÕES	21
1.6 - CONSUMO EXERGÉTICO CUMULATIVO	23
<b>2. - A CONVERSÃO DO URÂNIO</b>	24
2.1 - A PURIFICAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE URÂNIO	27
2.2 - A CONVERSÃO DO NITRATO DE URANILA EM $UO_3$	30
2.3 - REDUÇÃO DO $UO_3$ A $UO_2$	30
2.4 - FLUORIDRETAÇÃO DO $UO_2$	30
2.5 - FLUORAÇÃO DO $UF_4$	31
2.6 - ENERGIA PARA A CONVERSÃO DO URÂNIO	32

<b>3. - PROCESSOS DE CONVERSÃO A UF<sub>6</sub> DO IPEN</b>	<b>33</b>
3.1 - PROCESSO DE PURIFICAÇÃO POR COLUNAS PULSADAS	35
3.1.1 - DIGESTÃO NÍTRICA	35
3.1.2 - EXTRAÇÃO COM SOLVENTE-DILUENTE	35
3.1.3 - A OPERAÇÃO DE LAVAGEM	36
3.1.4 - A OPERAÇÃO DE REEXTRAÇÃO	36
3.1.5 - A PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIA	37
3.2 - PROCESSO DE LEITO MÓVEL PARA A OBTENÇÃO DO UF <sub>4</sub>	43
3.2.1 - CALCINAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIA	44
3.2.2 - REDUÇÃO DO UO <sub>3</sub> A UO <sub>2</sub>	44
3.2.3 - FLUORIDRETAÇÃO DO UO <sub>2</sub>	45
3.3 - PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO UF <sub>6</sub>	47
3.3.1 - FLUORAÇÃO DO UF <sub>4</sub> PARA OBTENÇÃO DO UF <sub>6</sub>	47
3.4 - RESUMO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS	48
<b>4. - EXERGIA DE INSUMOS E PRODUTOS NAS DIVERSAS ETAPAS DA CONVERSÃO</b>	<b>49</b>
4.1 - INSUMOS PARA A ETAPA DE PURIFICAÇÃO	50
4.1.1 - MATERIAIS DE PROCESSO	50
4.1.2 - ÁGUA DESIONISADA	53
4.1.3 - ENERGIA ELÉTRICA	53
4.1.4 - CONSUMO DE VAPOR	56
4.1.5 - ÓLEO DIESEL	57

4.2 - INSUMOS PARA A ETAPA DE CONVERSÃO A $UO_3$	57
4.2.1 - ENERGIA ELÉTRICA	57
4.3 - INSUMOS PARA AS ETAPAS: REDUÇÃO A $UO_2$ E FLUORIDRETAÇÃO	57
4.3.1 - MATERIAIS DE PROCESSO	57
4.3.2 - ENERGIA ELÉTRICA	58
4.4 - INSUMOS PARA A ETAPA DE FLUORAÇÃO DO $UF_4$	59
4.5 - EXERGIA QUÍMICA PADRÃO DO $UF_6$	60
4.6 - INSUMOS PARA A ETAPA DE PURIFICAÇÃO	60
4.7 - INSUMOS PARA A CONVERSÃO A $UF_6$	62
5. - ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	64
6. - BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS	66
ANEXOS	69

#### LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Usinas Comerciais de Conversão	24
Tabela 2.6 - Consumo anual de energia para a conversão do urânio	32
Tabela 4.1 - Exergia das principais substâncias usadas na conversão	49
Tabela 4.1.1 - Quantidade de material necessário para a purificação de 500 kg de urânio	50
Tabela 4.1.2 - Quantidade de água desionizada para a purificação de 500 kg de urânio	53
Tabela 4.1.3 - Consumo de energia elétrica na etapa de purificação	55
Tabela 4.1.4 - Consumo de vapor para a purificação de 500 kg de urânio	56
Tabela 4.3.1 - Consumo de reagentes, por kg de urânio, no processo de leito móvel	57
Tabela 4.3.2 - Consumo de energia elétrica para a produção de 5 kg de urânio	58



Tabela 4.6 -	Exergia dos insumos na etapa de purificação	61
Tabela 4.7 -	Exergia dos insumos para a conversão do DUA em UF <sub>6</sub>	63
Tabela I.1 -	Potências energéticas e exergéticas em pontos da usina de amônia	70
Tabela II.1 -	Potências energéticas e exergéticas em diversos pontos da usina de ácido nítrico	74

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1.3-	Esquema para o cálculo da entalpia padrão normal	19
Figura 2.1 -	Linha geral do processamento do urânio: do concentrado bruto ao UF <sub>6</sub>	26
Figura 2.2 -	Purificação por extração por solvente	28
Figura 3.1 -	Digestão do Diuranato de sódio	38
Figura 3.2 -	Fluxograma do Processo de Extração	39
Figura 3.3 -	Fluxograma do Processo de Lavagem	40
Figura 3.4 -	Fluxograma do Processo de Reextração	41
Figura 3.5-	Precipitação do Diuranato de Amônia	42
Figura 3.6-	Fluxograma da Usina Piloto de UF <sub>4</sub>	46
Figura I.1 -	Usina de produção de amônia	71
Figura II.1 -	Usina de ácido nítrico	75

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise exérgica do ciclo do urânio combustível, compreendendo as fases necessárias ao processamento do “yellow cake” até a obtenção do hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ).

Depois de introduzido o conceito de exergia, é apresentada uma descrição geral dos processos a que o concentrado é submetido, iniciando do processo de purificação até a conversão final a  $UF_6$ .

As exergias dos insumos necessários à transformação do urânio são obtidas baseando-se nos processos de conversão a  $UF_6$  do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

## ABSTRACT

This work presents an exergy analysis of the uranium fuel cycle comprising the required steps for the yellow cake refining until the uranium hexafluoride production ( $\text{UF}_6$ ).

After introducing the exergy concept, a general description of the processes applied to the concentrate is presented. Uranium concentrates are first purified and then converted to  $\text{UF}_6$  in several refining operations.

The exergy of the influents required to the  $\text{UF}_6$  production are obtained. This was done based on processes used in Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

## 1. INTRODUÇÃO

A substituição do petróleo e do gás natural como recursos energéticos e matérias primas será, em futuro próximo, fato de grande importância para a economia mundial. Tantas são as vantagens desses recursos sobre as alternativas hoje consideradas que é de temer-se perda substancial da renda energética que sustenta o nível de consumo, sem precedentes históricos, hoje exibido pelos países industrializados.

Medidas atenuadoras do impacto de substituição devem ser estudadas a tempo e se constituem essencialmente de providências para a otimização da conversão e do uso da energia. Por ocasião dos choques dos preços do petróleo, a literatura técnica registrou um grande número de estudos de alternativas energéticas e de métodos de racionalização, em sua maioria voltados para os usos finais. Alguns trabalhos versavam sobre os conceitos relacionados sobre a conversibilidade do calor em energia mecânica. O conceito de exergia, um produto direto da Segunda Lei da Termodinâmica, já familiar aos engenheiros europeus [11],[12], foi introduzido nos artigos publicados em livros e revistas norte-americanos. Passada a crise do petróleo, esses estudos foram deixados em segundo plano, como aconteceu também com várias propostas de contingenciamento energético. Entretanto, a razão fundamental para preocupar-se com o esgotamento progressivo do petróleo e do gás natural, que é o reconhecimento da finitude dos estoques, ainda persiste e junta-se às mais recentes preocupações de natureza ambiental, notadamente o efeito estufa, para reanimar os estudos.

O conceito de rendimento energético, baseado em balanços de quantidades de energia ( 1ª Lei da Termodinâmica), é claramente insuficiente para orientar as ações de racionalização dos processos de transformação do calor em energia motriz por ignorar o conceito de qualidade da energia térmica (capacidade de realizar trabalho) que já se encontra esboçado nos trabalhos de Sadi Carnot que datam do início do século passado.

Considerando que, na grande maioria dos casos, o calor gerado na combustão é hoje parcialmente convertido em energia motriz, compreende-se a necessidade de refinamento da análise energética para abranger o aspecto de qualidade da energia térmica. A esta

constatação não escapa a energia nuclear, forma descoberta modernamente de energia potencial, associada com a estrutura do núcleo atômico, convertida em formas de utilização mais flexíveis das quais a preponderante nos nossos dias é a energia elétrica. Não sendo ainda possível a conversão direta da energia nuclear em energia elétrica, a passagem pelo ciclo térmico é inevitável.

Assim, é conveniente estudar as diversas vias para a substituição dos hidrocarbonetos fósseis e do carvão sob a ótica da Segunda Lei da Termodinâmica.

O presente trabalho abre no Curso de Ciências e Técnicas Nucleares a linha da análise exergética aplicada ao ciclo do “combustível” nuclear. Muitas operações são necessárias para colocar o urânio contido no minério em forma adequada para o uso em um reator nuclear, havendo também muita controvérsia sobre as possíveis ramificações do ciclo do combustível nuclear (urânio natural ou enriquecido, a regeneração do combustível primário, a refabricação de elementos combustíveis, etc.). Consideramos que somente a análise exergética poderá orientar as múltiplas opções que se oferecem na exploração da energia nuclear. Este tema está pouco explorado na literatura técnica, razão pela qual se decidiu abordar separadamente cada etapa do ciclo do combustível até obter-se uma descrição abrangente do problema e de suas possíveis soluções. Assim, este trabalho trata da análise exergética na etapa do ciclo que parte do concentrado de urânio (“yellow cake”) para obter o  $UF_6$ .

## 1.1 A CONCEITUAÇÃO DA EXERGIA

O conceito de energia livre estabelecido por Gibbs (1876) parece ser a primeira formulação explícita do conceito de potencial termodinâmico. A energia livre de Gibbs é extensamente utilizada na descrição das reações químicas. Na literatura técnica da Engenharia, a primeira menção ao conceito de potencial termodinâmico, classe de funções a que pertence o conceito de exergia, aparece nos trabalhos quase simultâneos de Gouy (1889) e Stodola (1898) sobre o uso da energia nos processos industriais. Em artigo publicado em 1956, Z. Rant introduziu o termo “exergia”, um híbrido do grego (ergon) com o latim (ex) exprimindo o extrato ou a essência da energia. O trabalho de Rant desencadeou uma série de artigos na literatura técnica europeia que se refletiu, mais tarde, nas tentativas de introdução do conceito nas análises econômicas e na teoria da informação.

Na década dos 70, vários artigos foram publicados visando a sistematização conceitual da nova função termodinâmica. A conceituação que adotamos nesse trabalho é a de T. A. Brzustowski e P. J. Golem [1].

### 1.1.1 LEI DE GOUY-STODOLA

Considere-se um sistema termodinâmico em equilíbrio, com energia interna  $U$  e entropia  $S$  (lembramos que, no equilíbrio interno, a energia interna específica e a entropia específica são independentes da posição e do tempo), envolvido por vizinhança à temperatura  $T_0$ . Supomos que o sistema possa trocar energia mas não possa trocar massa com a vizinhança. (sistema fechado). Se o sistema sofre uma transformação (processo) infinitesimal, trocando calor com a vizinhança, a Primeira Lei da Termodinâmica estabelece que

$$\delta W = \delta Q - dU \quad (1.1.1.1)$$

A entropia do sistema e da vizinhança variam de  $dS$  e  $dS_0$  respectivamente e

$$dS + dS_0 = d\sigma \quad (1.1.1.2)$$

sendo,

$d\sigma=0$ , se o processo é reversível, e

$d\sigma>0$ , se o processo é irreversível, de acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica.

Porém,

$$dS_0 = \frac{\delta Q_0}{T_0} \quad (1.1.1.3)$$

e,

$$\delta Q_0 + \delta Q = 0 \quad (\text{conservação da energia}) \quad (1.1.1.4)$$

Portanto

$$\delta W = -T_0 dS_0 - dU = -T_0(d\sigma - dS) - dU \quad (1.1.1.5)$$

Se o processo considerado for reversível,

$$\delta W_R = +T_0 dS - dU \quad (1.1.1.6)$$

e se irreversível

$$\delta W_I = +T_0 dS - T_0 d\sigma - dU \quad (1.1.1.7)$$

em que U e S são propriedades termodinâmicas

( dU e dS só dependem dos estados inicial e final no processo)

$$\delta W_R - \delta W_I = T_0 d\sigma \quad (1.1.1.8)$$

Portanto, a ocorrência de irreversibilidade interna (atrito, viscosidade,...) ou externa (troca de calor sob  $\Delta T$  finito) ao sistema acarreta perda de capacidade de realização de trabalho. A perda em W é igual ao produto da temperatura da vizinhança pela soma algébrica das variações de entropia no sistema e na vizinhança.

Observe-se que a expressão de  $\delta W$  através das funções de estado (U,S) é diferencial exata (ao contrário de  $\delta W = p dV$ ), o que permite escrever, para processo finito,

$$W_R - W_I = T_0 \sigma \quad (1.1.1.9)$$

Para aplicar a Lei de Gouy-Stodola, o processo reversível é qualquer deles já que, sob o ponto de vista do trabalho realizado, eles são todos equivalentes.

### 1.1.2 O CONCEITO DE EXERGIA

Visto que o trabalho realizado em um processo reversível entre dois estados de equilíbrio é maior que o realizado em processo irreversível entre os mesmos estados, interessa determinar o trabalho realizado reversivelmente entre um dado estado de equilíbrio e o estado de equilíbrio do sistema com o ambiente. Lembremo-nos que, uma vez realizado o equilíbrio sistema-vizinhança, desaparece a possibilidade de transformação de calor em trabalho pois a transferência de calor entre sistema e vizinhança se torna impossível ( $\Delta T=0$ ).

Retornando à 1ª Lei,

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - \delta W_u - \delta W_{amb} \quad (1.1.2.1)$$

onde,

$\delta W_u$  é o trabalho útil, e

$\delta W_{amb}$  é o trabalho realizado sobre a vizinhança (expansões e contrações do sistema)



$$\delta W_u = dW_{u,R} = T_0 dS - dU - d(p_0 V) \quad (1.1.2.2)$$

para processo reversível, sendo  $p_0$  a pressão reinante na vizinhança.

Levando-se o sistema ao equilíbrio com o ambiente,

$$\begin{aligned} W_{u,R} &= \int_1^0 d(T_0 S - U - p_0 V) = (T_0 S_0 - U_0 - p_0 V_0) - (T_0 S_1 - U_1 - p_0 V_1) \\ &= [(U_1 - T_0 S_1 + p_0 V_1) - (U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0)] \end{aligned} \quad (1.1.2.3)$$

A função  $\Phi = U - T_0 S + p_0 V$  é a chamada função disponibilidade ou exergia. Ela permite calcular o trabalho útil máximo que se pode extrair de um sistema termodinâmico, em dado estado de equilíbrio, quando se o conduz ao estado de equilíbrio com o ambiente mediante um processo qualquer

$$W_{u,\max} = \Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_0 \quad (1.1.2.4)$$

Se o equilíbrio com o ambiente for alcançado através de processo irreversível

$$W_{u,I} < W_{u,R} \quad (1.1.2.5)$$

Há um caso especial de cálculo do trabalho, muito comum em Engenharia, que corresponde a um sistema não equilibrado, por exemplo, uma turbina a combustão interna na qual o calor de combustão transforma-se, contínua e parcialmente, em trabalho no eixo da máquina. Este sistema é aberto pois recebe ar e combustível e despeja gases da combustão na vizinhança. Uma situação particular dos sistemas abertos é a de regime permanente, no qual as variáveis termodinâmicas (pressão, volume, temperatura) variam com a posição mas não variam com o tempo ("steady state"). Tal sistema é tratado na Termodinâmica com as leis já conhecidas, aplicadas ao chamado volume de controle, às quais agregam-se as leis de conservação da massa (implícita no sistema fechado) e de momentum. No cálculo da função disponibilidade, basta substituir nas equações precedentes

o trabalho “não útil”  $p_0\Delta V$  pelo trabalho de circulação, considerando as pressões na entrada e saída do sistema ( $p_0V_0-p_1V_1$ ).

Assim, a função disponibilidade fica

$$\begin{aligned} W_{u,R} &= (U_1-T_0S_1+p_1V_1)-(U_0-T_0S_0+p_0V_0)= \\ &= (U_1+p_1V_1-T_0S_1) - (U_0+p_0V_0-T_0S_0) = (H_1-T_0S_1) - (H_0-T_0S_0) \end{aligned} \quad (1.1.2.6)$$

onde H é a entalpia do sistema.

A função disponibilidade para este caso representa-se por

$$B = H - T_0S \quad (1.1.2.7)$$

### 1.1.3 SISTEMAS REATIVOS

No desenvolvimento precedente, a energia interna do sistema compreende todas as formas de energia que se podem classificar como internas ao sistema: energia mecânica macroscópica (cinética e potencial), energia cinética de movimento microscópico das moléculas do sistema (agitação térmica), energia potencial de atração inter-molecular, energia potencial química, energia nuclear, etc.

Para discutir o fenômeno de difusão da massa trocada entre sistema e vizinhança, convém explicitar a energia potencial química desta massa em relação à vizinhança, introduzindo o conceito de equilíbrio restrito caracterizado pela ocorrência do equilíbrio térmico e mecânico porém sem equilíbrio químico. Esta situação ocorre, por exemplo, quando o sistema rejeita para a vizinhança substâncias aí inexistentes ou que se apresentem em proporções diferentes na vizinhança e na saída do sistema. O equilíbrio final, irrestrito, só ocorre quando as substâncias rejeitadas se difundem na vizinhança.

Para ter em conta os efeitos reativos, escreve-se a equação da 1ª Lei como

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1.3.1)$$

onde,

$\mu_i$  é o potencial químico, e

$n_i$  é a massa da espécie química  $i$ .

Com essa modificação, a função disponibilidade para sistema aberto se transforma em

$$B = H - T_0S - \sum_i \mu_i n_i \quad (1.1.3.2)$$

Para um sistema em equilíbrio restrito com o ambiente ( $T=T_0$ ,  $p=p_0$ ), a função  $B$  caracteriza o trabalho máximo a ser realizado até que se atinja o equilíbrio irrestrito. Portanto,

$$dB = d(-\sum_i \mu_i n_i) = -\sum_i \mu_i dn_i = dG \quad (1.1.3.3)$$

onde  $G$  é a energia livre de Gibbs.

Preferimos reservar o termo exergia para a função  $B = H - T_0S - \sum_i \mu_i n_i$ , conservando disponibilidade para a função  $B = H - T_0S$ . Em vários casos práticos o termo que diferencia as duas funções tem valor pequeno em face dos demais termos envolvidos.

Como a variação da entalpia pode ser medida experimentalmente em transformação a pressão constante  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = m c_p$ , resta o problema de cálculo da variação da entropia que se resolve com a relação,

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.1.3.4)$$

que se transforma, mediante as relações de Maxwell [6], [7], em

$$dS = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + m c_p \frac{dT}{T} \quad (1.1.3.5)$$

Entretanto, a integração dessas expressões é dificultada pela inexistência de leis gerais de variação de  $c_p$  e de  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  em função das variáveis termodinâmicas. O problema só pode ser resolvido numericamente, caso a caso.

Assim, apesar da simplicidade conceitual, a análise exergética fica na dependência de se resolver a questão de logística.

Outro aspecto importante é a definição dos valores de referência ( ou constantes de integração) para a entalpia e a entropia. Como os insumos dos processos provém, em última análise, do meio ambiente e os produtos e rejeitos retornarão a ele, é comum referir os cálculos ao estado em que as substâncias se encontram no ambiente. Entretanto, o meio ambiente não é, em geral, um sistema termodinâmico em equilíbrio, de forma que se deve definir (arbitrar) um estado de equilíbrio. Para cada espécie química é necessário estabelecer-se uma reação química de referência que permita calcular H e S a partir das propriedades dos elementos químicos que compõem a substância.

Existem já tabelas bastante abrangentes de valores da exergia, sendo exemplos as que se encontram na referência [2]. No capítulo seguinte, apresenta-se uma sistematização da análise exergética baseada na referência [2].

## 1.2 BALANÇO EXERGÉTICO A PARÂMETROS AMBIENTAIS CONSTANTES

### EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

Para se fechar o “balanço” exergético em um sistema aberto, uma vez que a exergia não obedece a lei da conservação, é necessária a introdução de um termo representando a perda de exergia no sistema considerado. O balanço exergético toma, então, a seguinte forma:

$$B_d = \Delta B_s + B_a + \Sigma \Delta B_q + W + \delta B \quad (1.2.1)$$

onde,

$B_d$  → exergia dos insumos ( matéria fornecida ao sistema)

$B_a$  → exergia dos produtos ( matéria retirada do sistema)

$\Delta B_s$  → variação da exergia do sistema

$\Delta B_q$  → variação da exergia da fonte de calor que permanece em contato com o sistema

$W$  → trabalho realizado pelo sistema

$\delta B$  → perda de exergia interna, devida a irreversibilidades internas ao sistema.

O decréscimo de exergia da fonte de calor pode ser expresso como o trabalho realizado por uma máquina de Carnot reversível, que usa o ambiente como uma fonte ou sumidouro de calor. Mudando os sinais, obtemos para o aumento de exergia,

$$\Delta B_q = - Q \frac{T - T_0}{T} \quad (1.2.2)$$

onde,

$Q$  = calor obtido da fonte na fronteira do sistema

$T$  = temperatura da fonte de calor

Para um processo de estado estacionário no qual os parâmetros térmicos, velocidades de escoamento e composição química permanecem constantes em todos os pontos,  $\Delta B_s = 0$  e o balanço exergético pode ser considerado numa base unitária de tempo,

$$\dot{B}_d = \dot{B}_a + \sum \Delta \dot{B}_q + \dot{W} + \delta \dot{B} \quad (1.2.3)$$

onde os pontos indicam quantidades por unidade de tempo. Processos periódicos podem ser tratados como sendo de estado estacionário quando a análise é realizada em um número completo de ciclos.

A quantidade  $B_a$  compreende a exergia dos produtos úteis  $B_{au}$  e dos produtos rejeitos  $B_{aw}$ . A exergia do rejeito representa a perda externa de exergia  $\delta B_{ex}$

$$B_a = B_{au} + B_{aw} = B_{au} + \delta B_{ex} \quad (1.2.4)$$

Todos os componentes do balanço exergético devem ser alocados em um dos três grupos:

- exergia dos produtos úteis;
- perdas de exergia; ou
- exergia da alimentação.

A razão  $\eta_p$ , denominada grau de perfeição, é definida como

$$\eta_p = \frac{\text{exergia dos produtos úteis}}{\text{exergia da alimentação}} \quad (1.2.5)$$

O denominador da equação acima expressa a exergia fornecida ao sistema para operação em estado estacionário.  $\eta_p$  pode ser expresso na seguinte forma matemática:

$$\eta_p = \frac{B_{au} + \sum \Delta B_{qu} + W_u + B_{seu}}{B_d - \sum \Delta B_{qf} - W_f + B_{sb}} \quad (1.2.6)$$

onde,

- $B_{au}$  → exergia do produto útil;
- $\Delta B_{qu}$  → aumento da exergia da fonte de calor;
- $W_u$  → trabalho útil de eixo realizado;
- $B_{seu}$  → exergia final do sistema;
- $-\Delta B_{qf}$  → decréscimo de exergia da fonte de calor ( $-\Delta B_{qf} > 0$ );
- $-W_f$  → trabalho de eixo empregado ( $-W_f > 0$ );
- $B_{sb}$  → exergia inicial do sistema.

O desempenho de alguns processos, especialmente processos térmicos, pode ser medido por  $\eta_B$ , denominado eficiência exergética e definido como:

$$\eta_B = \frac{\text{efeito exergético útil}}{\text{exergia acionadora}} = 1 - (\text{perdas relativas de exergia internas+externas}) \quad (1.2.7)$$

Na forma matemática,  $\eta_B$  pode ser expressa como:

$$\eta_B = \frac{B_{au} - B_{dn} + \sum \Delta B_{qu} + W_u + \Delta B_{su}}{B_{df} - \sum \Delta B_{qf} - W_f} \quad (1.2.8)$$

onde,

- $B_{dn}$  → exergia das matérias-primas não energéticas empregadas, incluindo a fonte de elementos no produto útil;
- $B_{df}$  → exergia dos materiais combustíveis fornecidos;
- $\Delta B_{su}$  → aumento utilizável da exergia do sistema.

Geralmente, para processos químicos, a perfeição termodinâmica é medida pelo grau de perfeição  $\eta_P$ , pois em processos como o de produção de amônia,  $B_{au} < B_{dn}$ . Então, a eficiência exergética é negativa, o que não faz sentido. Em processos como o de produção de ácido nítrico, o mesmo material, a amônia, é usado como portador de exergia para o processo e como fonte de elementos contidos no produto útil, tornando impossível a determinação da eficiência exergética.

Para processos térmicos, a eficiência exergética  $\eta_B$  é recomendada para a medição da perfeição termodinâmica. Na definição de  $\eta_B$ , a exergia  $B_{dn}$  da matéria prima não energética empregada no processo não é considerada como integrante da exergia acionadora  $B_{at}$  e é subtraída da exergia  $B_{au}$  dos produtos úteis na obtenção do efeito útil do processo.



### 1.3 NÍVEL DE REFERÊNCIA PARA O CÁLCULO DA EXERGIA

As regras para a escolha dos níveis de referência para o cálculo da exergia podem ser menos rígidas quando se analisam sistemas fechados ( como, por exemplo, processos cíclicos fechados) que no caso de sistemas abertos ( por exemplo, para processos de escoamento). No primeiro caso, ocorrem apenas perdas internas de exergia. Para o cálculo correto das perdas internas de exergia basta que as seguintes regras sejam observadas:

1. Quando se trata somente de processos físicos, pode se adotar o nível de referência separadamente para cada constituinte envolvido no processo.

Para um processo físico cíclico envolvendo uma solução de composição variável, é usada a equação abaixo para a exergia térmica em relação a um nível de referência adotado arbitrariamente.

$$\Delta b_{th} = h - T_0 s - \sum_i z_i (h_{ri} - T_0 s_{ri}) \quad (1.3.1)$$

$$\Delta b_{th} = h - T_0 s + \sum_i z_i d_i \quad (1.3.2)$$

onde,

$h, s$  → entalpia e entropia específicas da solução

$h_{ri}, s_{ri}$  → entalpia e entropia específicas do componente  $i$  no estado de referência

$z_i$  → fração em massa do componente  $i$

( deve-se usar fração molar se os valores específicos forem relativos ao mol)

$d_i$  → valores constantes convencionais.

(potencial químico do componente  $i$  na mistura)

Em cálculos práticos não é necessário determinar os estados de referência; é suficiente adotar os valores de  $d_i$  tais que assegurem valores mínimos positivos próximos de zero para  $\Delta b_{th}$  no ciclo considerado.

Para processos químicos cíclicos a seguinte regra adicional pode ser formulada:

2. Se os processos considerados são químicos, o nível de referência deve ser adotado separadamente para cada elemento químico participante em reações químicas. Se, em um processo, participa um componente cuja constituição química seja constante (por exemplo, um solvente com constituição química inalterada), o nível de referência pode ser adotado separadamente para tal componente.

## 1.4 ESPÉCIES DE REFERÊNCIA

### ENTALPIA DE DEPRECIAÇÃO

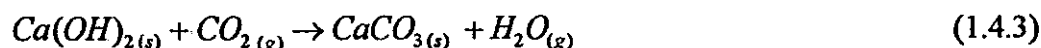
As regras adotadas também são indispensáveis e suficientes para balanços de energia. Segue a explicação da regra da escolha separada do nível de referência para cada elemento químico. Para cada elemento químico considerado, deve ser escolhida uma espécie de referência contendo esse elemento, espécie essa diferente para cada elemento. Então é possível escrever, para cada elemento, uma reação de referência caracterizando o elemento considerado conjuntamente com a espécie de referência.

Como exemplo, consideremos a adoção das seguintes espécies de referência:  $\text{CO}_2$  para o carbono,  $\text{O}_2$  para o oxigênio,  $\text{CaCO}_3$  para o cálcio e  $\text{H}_2\text{O}$  para o hidrogênio. As reações de referência para o cálcio e o hidrogênio seriam:



Na primeira dessas reações, as espécies de referência  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  aparecem como insumos e  $\text{CaCO}_3$  como a espécie de referência produto.

A equação de referência para qualquer composto químico pode ser escrita somando-se as equações das reações de referência de elementos formadores do composto. Assim, das reações de referência acima, pode ser escrita a reação de referência para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



Quando se calculam os efeitos termodinâmicos da reação de referência, os efeitos da formação do composto considerado devem ser levados em conta.

Do balanço de energia da reação de referência padrão, pode ser calculada a entalpia absoluta da substância considerada. Normalmente é adotado o valor de temperatura  $T_n = 298,2 \text{ K}$  e, então, a entalpia padrão normal  $h^0$  da substância considerada é dada por:

$$h^0 = -\Delta_r H^0 + \sum_k H_k^0 - \sum_j H_j^0 \quad (1.4.4)$$

onde,

$\Delta_r H^0$  → variação (aumento) de entalpia normal padrão na reação de referência;

$\sum_k H_k^0$ ,  $\sum_j H_j^0$  → soma das entalpias padrão normais das espécies de referência produto e insumo.

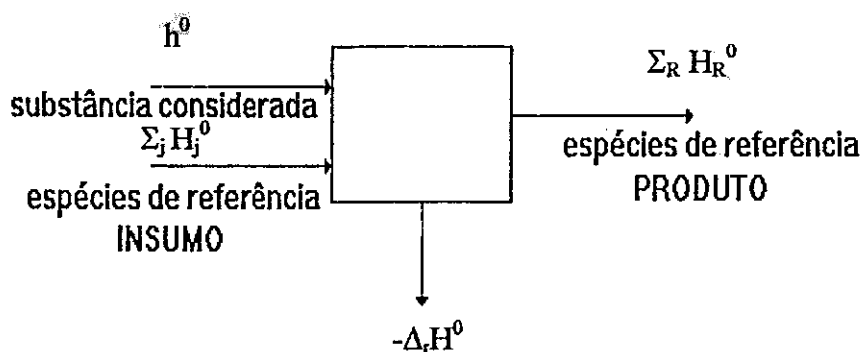


Figura 1.3 Esquema para o cálculo da entalpia padrão normal

A entalpia é uma propriedade termodinâmica de modo que as entalpias padrão normais das espécies de referência são as mesmas em ambos os lados da equação de balanço de energia, podendo ser eliminadas. Assim,

$$h^0 = -\Delta_r H^0 \quad (1.4.5)$$

A variação da entalpia padrão normal da reação de referência, com o sinal trocado, corresponde à entalpia química da substância considerada no estado padrão normal da espécie de referência.

$$h = h_{ph} + h_{ch} = h_{ph} - \Delta_r H^0 \quad (1.4.6)$$

Frequentemente, os elementos puros são considerados como espécies de referência. Neste caso, a reação de referência tem o sentido contrário da reação de formação e a entalpia de formação expressa a entalpia química:

$$h = h_{ph} - \Delta_f H^0 \quad (1.4.7)$$

A partir de espécies de referência comuns no ambiente, propostas por Szargut [2], foram estabelecidas reações de referência, denominadas reações de depreciação, na qual um determinado elemento químico se transforma na sua espécie de referência correspondente.

A variação da entalpia padrão normal desta reação,  $\Delta_d H^0$ , com o sinal trocado é chamada de entalpia de depreciação:

$$D^0 = - \Delta_d H^0 \quad (1.4.8)$$

Portanto, para uma substância participante em um processo químico:

$$h = h_{ph} + D^0 \quad (1.4.9)$$

## 1.5 EXERGIA QUÍMICA DE SOLUÇÕES

A exergia química molar parcial do componente  $i$  de uma solução pode ser definida como

$$\bar{b}_{chi} = \left( \frac{\partial B_{ch}}{\partial n_i} \right)_{T_0, P_0, n_j \quad j \neq i} \quad (1.5.1)$$

Se são conhecidos os valores das exergias químicas molares parciais, a exergia química de uma solução pode ser calculada pela equação:

$$B_{ch} = \sum_i n_i \bar{b}_{chi} \quad (1.5.2)$$

A exergia química molar parcial pode ser expressa em termos da atividade  $a_i$  do componente  $i$  da solução:

$$\bar{b}_{ch_i} = b_{ch_i} + RT_0 \ln a_i \quad (1.5.3)$$

Então,

$$B_{ch} = \sum_i n_i b_{ch_i} + RT_0 \sum_i n_i \ln a_i \quad (1.5.4)$$

A formação isobárica e isotérmica de uma solução é sempre um processo irreversível e portanto o segundo termo da equação acima tem de ser negativo. Ele expressa a perda de exergia química devida ao processo de formação da solução.

Para soluções ideais, a atividade é igual a fração molar:

- solução gasosa ideal:  $a_i = y_i$
- solução sólida ou líquida ideal:  $a_i = x_i$

Para soluções não ideais, os métodos de determinação de atividade podem ser encontrados em manuais de termodinâmica química.

Para o processo de formação da solução a temperatura T, para o componente i,

$$\bar{b}_{ch_i}(T, a_i) - b_{ch_i}(T, x_i = 1) = RT_0 \ln a_i - RT(T - T_0) \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (1.5.5)$$

Para soluções aquosas, a exergia química padrão  $b_{ch}^0$  das espécies dissolvidas em uma solução monomolar ideal (molaridade=1 mol/kgH<sub>2</sub>O) pode ser introduzida na equação. Se a solução contém apenas uma espécie dissolvida, a exergia química da solução pode ser expressa como

$$B_{ch}^0 = n_i (b_{ch_i}^a + RT_n \ln m_i \gamma_i) + n_{H_2O} (b_{ch_{H_2O}}^0 + RT_n \ln x_{H_2O} \gamma_{H_2O}) \quad (1.5.6)$$

onde,

$n_i$  → número de moles da espécie dissolvida;

$m_i, \gamma_i$  → coeficientes de molaridade e atividade da espécie dissolvida;

$x_{H_2O}, \gamma_{H_2O}$  → fração molar e coeficiente de atividade da água.

Os valores de  $b_{ch}^a$  são obtidos da equação

$$b_{ch}^a = b_{ch}^0 + \Delta_f G_{aq}^0 - \Delta_f G^0 \quad (1.5.7)$$

onde,

$\Delta_f G_{aq}^0$  → energia livre de formação da espécie dissolvida em uma solução monomolar ideal;

$\Delta_f G^0$  → energia livre de formação padrão da substância pura.

Valores tabelados de  $b_{ch}^a$  são apresentados no apêndice Tabela IV da referência [2].

## 1.6 CONSUMO EXERGÉTICO CUMULATIVO (CExC) GRAU DE PERFEIÇÃO CUMULATIVO (GPC)

Todas as etapas de um processo de produção a partir de recursos naturais tomados do ambiente até o produto final resultam em perdas de exergia. Em alguns casos, o estágio final de produção é caracterizado por relativamente alta eficiência exergética, mas a produção de produtos intermediários pode ocorrer com muito baixa eficiência exergética. Portanto, é interessante e útil calcular o consumo exergético cumulativo (CExC) expressando a soma das exergias dos recursos naturais consumidos em todas as etapas de um processo de produção. [2]

O problema do cálculo do consumo energético cumulativo (CEnC) é bem conhecido e tem sido consideravelmente desenvolvido, mas o cálculo do CExC é mais informativo, uma vez que ele leva em conta a exergia de matérias primas não energéticas extraídas do ambiente. Também pode ser calculado o grau de perfeição cumulativo (GPC) para a produção de materiais intermediários. Isso indica o desvio da perfeição termodinâmica de todo o processo, desde a recuperação de matérias primas até o beneficiamento dos produtos desejados.

O índice  $r_j$  de CExC relativo à unidade do  $j$ -ésimo produto expressa a razão entre a soma  $B_j = \sum_s B_j$  das exergias dos recursos naturais fornecidas ao sistema em todas as etapas da cadeia de processos de produção do produto considerado ( $s$  denota o número de ordem da etapa de produção), e a produção líquida  $P_j$  desse produto no sistema considerado. Tanto  $B_j$  como  $P_j$  se referem ao mesmo intervalo de tempo, geralmente de um ano:

$$r_j = \frac{B_j}{P_j}$$



## 2. A CONVERSÃO DO URÂNIO

Na conversão do urânio, o “yellow cake” bruto é submetido a processamento químico de modo a alcançar um alto grau de pureza e produzir o composto hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ), que é então manuseado na forma gasosa no processo de enriquecimento subsequente, quando destinado a produção de combustível [5] para reatores que utilizam urânio enriquecido, os quais representam a grande maioria dos reatores de potência atuais, bem como os projetados.

Os serviços de conversão tem sido prestados, no mundo ocidental, por cinco grandes empresas comerciais, conforme apresentado na tabela abaixo. Embora os dados de capacidade sejam de 1983, a demanda por serviços de conversão estimada para 1995 era de 55.900 tU [18]. Esse aumento de demanda poderia ser possivelmente suprido por pequeno acréscimo previsto para a produção das usinas européias, e pelo acréscimo já em 1983 planejado na produção canadense, onde a companhia Eldorado estava construindo uma usina de 18.000 tU/ano para o refino de  $U_3O_8$  e sua conversão em  $UO_3$  puro e outra de 9.000 tU/ano para a conversão a  $UF_6$ . [17]

País	Empresa	Localização	Capacidade [tU/a]
EUA	Allied Chemical	Metropolis	12700
EUA	Kerr-McGee	Sequoyah	9100
Canadá	Eldorado	Port Hope	4500
França	Comurhex	Malvesi/Pierrelate	13000
Inglaterra	British Nuclear Fuels	Springfields	9500
Total			48800

**Tabela 2.1 Usinas Comerciais de Conversão [17]**

Em todas essas usinas, exceto na da Allied Chemical, as operações se processam numa seqüência na qual os concentrados de minério de urânio são submetidos primeiro a um processo de purificação por extração por solventes e, em seqüência, a um processo de

conversão ao hexafluoreto de urânio, bem como a outros materiais de importância prática, como o dióxido de urânio e o urânio metálico.

Descrições sobre a linha geral do processamento comercial do urânio são encontradas nas referências [15], [23], [24] e, mais resumidamente, em [16]. A descrição que apresentamos é baseada na referência [15].

Outros possíveis métodos de obtenção do  $UF_6$ , incluindo métodos adequados para a preparação em laboratório, são apresentados em [8], [9], [10], enquanto [26] apresenta dados físico-químicos.

A figura 2.1 apresenta a linha geral do processamento do urânio, do concentrado bruto até a obtenção do  $UF_6$ . [20], [21].

Na usina da Allied Chemical, a seqüência de operações é invertida, com a etapa de conversão a  $UF_6$  precedendo a etapa de purificação, e produzindo, como produto purificado, apenas o  $UF_6$ .

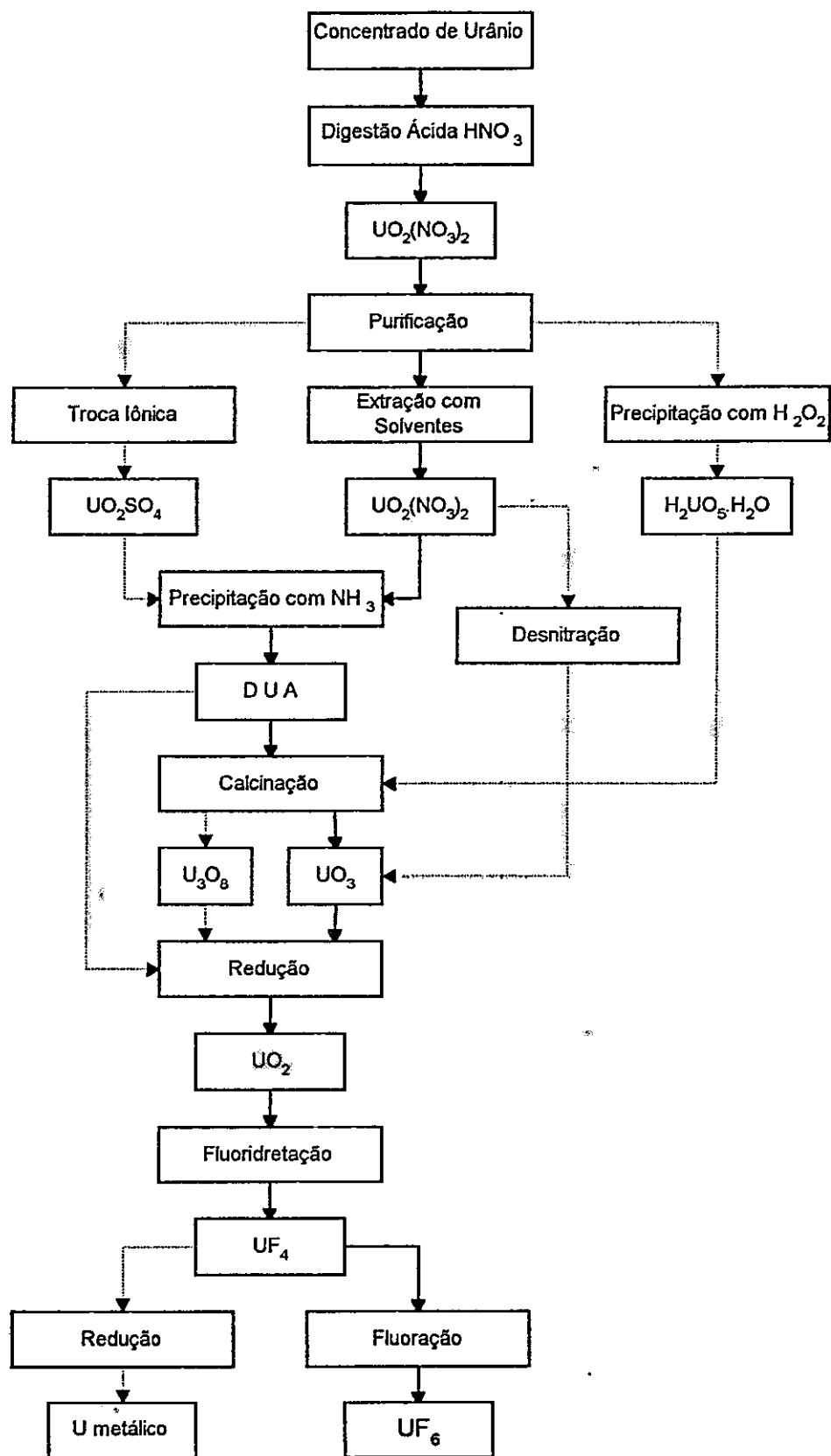


Figura 2.1 - Linha geral do processamento do urânio, do concentrado bruto ao  $UF_6$

## 2.1 A PURIFICAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE URÂNIO

Atualmente, os concentrados de minério de urânio recebidos pelas usinas de conversão consistem de óxido de urânio ou de diuranato de amônia, de magnésio ou de sódio. Esses concentrados ainda exibem quantidades apreciáveis de outros elementos além do urânio e alguns produtos do decaimento radioativo do urânio presentes no minério original, tais como o rádio e o radônio.

A primeira etapa no processo convencional de refino do urânio é a dissolução em ácido nítrico. Dependendo da forma com que o minério foi beneficiado e estando na forma de diuranato, a dissolução se processa rapidamente, deixando pouco resíduo sólido. O emprego de ácido mais concentrado, temperaturas mais altas, tempos maiores e adição de oxidantes pode ser necessário quando os concentrados foram submetidos a separação mecânica e estão na forma do mineral original de urânio. A remoção de resíduos não dissolvidos também é geralmente necessária. Em todos os casos, a dissolução produz uma solução aquosa de nitrato de uranila hexahidratado  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , contendo excesso de ácido nítrico e quantidades variáveis de nitratos de impurezas metálicas presentes nos concentrados.

A etapa seguinte na purificação é a separação do nitrato de uranila de outras impurezas metálicas na solução por extração por solventes. Praticamente, todas as refinarias utilizam hoje o tributilfosfato (TBP) diluído em um hidrocarboneto inerte como solvente. O TBP é um produto não volátil, quimicamente estável e seletivo para urânio.

A Figura 2.2 apresenta um fluxograma de processo básico de purificação de concentrados de minério de urânio por extração por solventes com o TBP, processo similar ao utilizado na Usina Kerr-McGee.

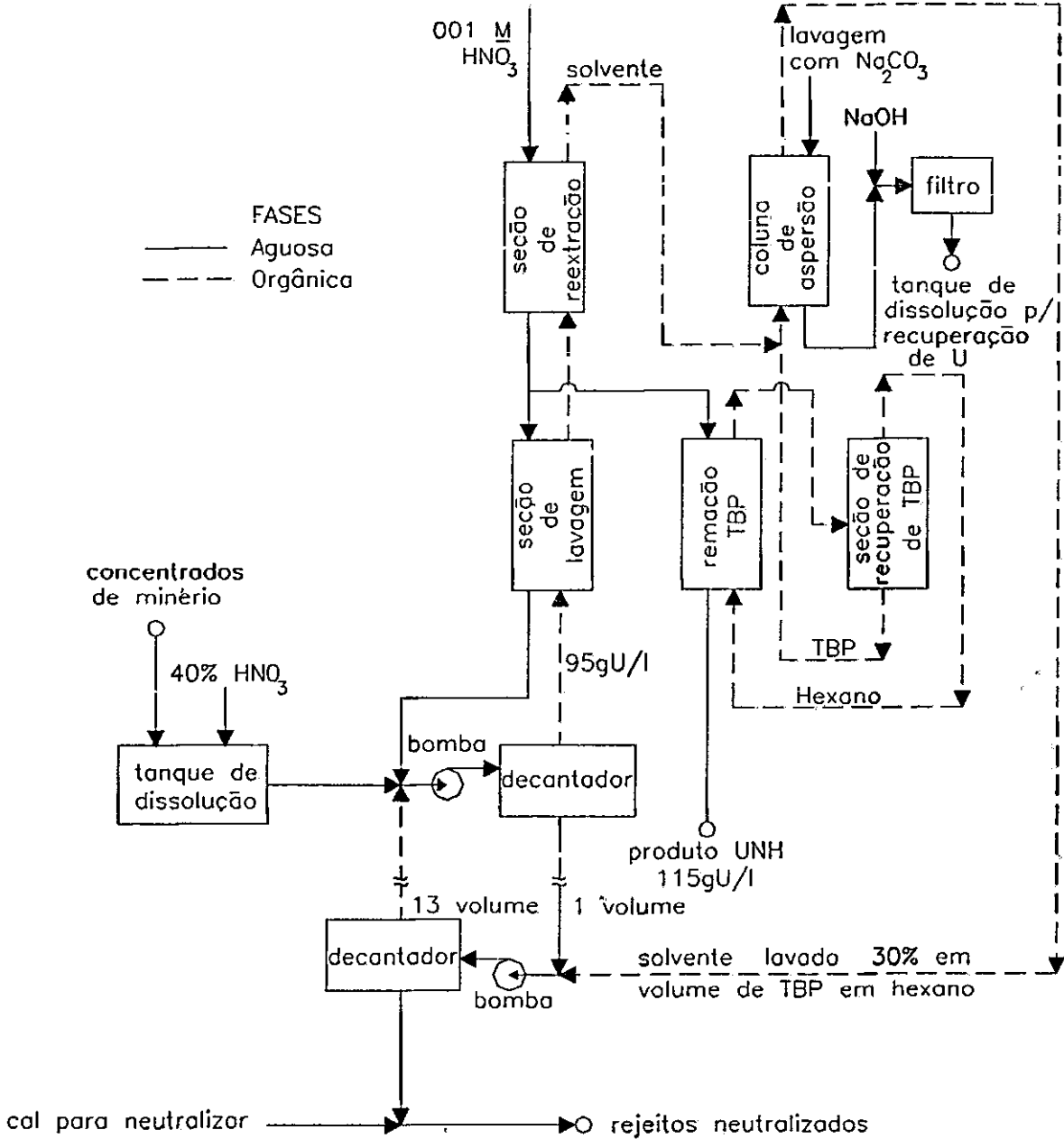


Figura 2.2 Purificação por extração por solventes

Os concentrados de minério de urânio são submetidos a um processo de digestão ácida com ácido nítrico quente a 40%. A mistura resultante é de cerca de 1N em ácido nítrico e contém cerca de 400g de urânio por litro e alguns sólidos em suspensão. A mistura aquosa é alimentada a uma série de misturadores-decantadores, onde o nitrato de uranila é extraído por escoamento em contracorrente de TBP diluído em hexano normal a 30% em volume. A razão entre vazões orgânica para aquosa é de aproximadamente 13:1. A concentração de urânio na fase orgânica na saída do primeiro estágio é de cerca de 95 g de urânio por litro e no rejeito na saída do último estágio é inferior a 0,1 g de urânio por litro. O rejeito é neutralizado com cal. Nele estão contidas as principais impurezas radioativas dos concentrados de minério, especialmente o  $\text{Th}^{230}$  e o  $\text{Ra}^{226}$ .

Na seção de lavagem, todas as impurezas metálicas, assim como algum urânio, são removidas da fase orgânica pelo escoamento em contracorrente de ácido nítrico diluído, que, por sua vez, retorna à seção de extração. Na seção de reextração, o urânio purificado na fase orgânica na saída da seção de lavagem é transferido para nova fase aquosa por reextração com ácido nítrico 0,01 normal. Nas seções de lavagem e reextração são usadas colunas pulsadas.

Uma parte do fluxo aquoso que deixa a seção de reextração é desviada, lavada com hexano para remover o TBP dissolvido e deixa a coluna de remoção de TBP como produto na forma de solução de nitrato de uranila.

Todo o TBP é lavado com uma solução aquosa de carbonato de sódio numa coluna de aspersão para remover qualquer TBP hidrolizado e impurezas que poderiam acumular no TBP se ele não se submetesse a essa limpeza. Hidróxido de sódio é adicionado ao fluxo aquoso de carbonato de sódio na saída da coluna de aspersão para promover a precipitação de qualquer urânio que eventualmente possa ter sido trazido até esse ponto. Esse urânio impuro é reciclado retornando à etapa de dissolução.

Outras usinas usam variantes desse processo básico. Por exemplo, a usina da Comurhex em Malvesi filtra o material de saída do dissolvedor, usa colunas pulsadas na seção de extração e dilue TBP com n-dodecano em lugar do n-hexano.

## 2.2 CONVERSÃO DO NITRATO DE URANILA EM $UO_3$

Nas usinas norte-americanas a solução aquosa de nitrato de uranila é convertida a  $UO_3$  em duas etapas, concentração e desnitração. Na etapa de concentração a solução de nitrato de uranila é evaporada até se apresentar na forma de um líquido viscoso com a composição aproximada de hexahidrato. Para a desnitração, tem sido usados três tipos de equipamentos, entre eles o de leito fluidizado.

Nas usinas européias é usado um processo diferente para a conversão do nitrato de uranila em  $UO_3$ . A solução de nitrato de uranila da extração por solventes é neutralizada com amônia gasosa para precipitar  $(NH_4)_2U_2O_7$ . O diuranato de amônia é filtrado, seco e calcinado para liberar a amônia e formar  $UO_3$ .

## 2.3 REDUÇÃO DO $UO_3$ A $UO_2$

O  $UO_3$  é convertido a  $UO_2$  pela redução com gás de amônia craqueada ( $3H_2:1N_2$ ) a cerca de  $590\text{ }^\circ\text{C}$  em dois reatores fluidizados através dos quais os sólidos e os gases de redução fluem em contracorrente. Os gases de exaustão são filtrados para remover a poeira entranhada, resfriados para condensar o vapor formado pela reação  $UO_3 + H_2 \rightarrow UO_2 + H_2O$  e o hidrogênio que não reagiu é queimado. As condições devem ser cuidadosamente controladas para evitar a sinterização de óxidos de modo a obter um produto que vá reagir satisfatoriamente com o HF na próxima etapa de hidrofloretação. Quando se produz  $UO_2$  para sua utilização direta como combustível, como nos reatores tipo CANDU, a redução é procedida a uma temperatura mais alta, o que possibilita a obtenção de um óxido mais denso.

## 2.4 FLUORIDRETAÇÃO DO $UO_2$

A reação de fluoridretação para a conversão de  $UO_2$  em  $UF_4$  é exotérmica.



Ela se processa rapidamente a 500 °C, mas a mistura de equilíbrio de H<sub>2</sub>O e HF contém cerca de 35% de HF. A 300 °C, pode ser obtida utilização quase completa do HF, mas a velocidade da reação é lenta.

Nas usinas norte-americanas, a fluoridretação é processada em dois reatores de leito fluidizado, em série, com fluxo de sólidos e gases em contracorrente. O leito, que recebe a alimentação de UO<sub>2</sub> e que descarrega os gases de exaustão, opera a 300 °C, converte parcialmente UO<sub>2</sub> em UF<sub>4</sub> e reduz o conteúdo de HF nos gases de saída a cerca de 15%. O leito, que é alimentado com HF anidro e com o UO<sub>2</sub> parcialmente convertido, opera a 500 °C e converte mais de 95% do UO<sub>2</sub> em UF<sub>4</sub>. Cada reator incorpora ainda agitadores de baixa velocidade com eixo vertical de modo a evitar acúmulo de material nas paredes. Taxas de produção de 700 a 900 kg/h são obtidas em reatores com 0,75 m de diâmetro. Os gases de saída são filtrados para remover os sólidos entranhados, resfriados para condensar o HF e tratados para remover os últimos traços de HF.

Na usina da Comurhex em Malvesi, a redução do UO<sub>3</sub> e a conversão do UO<sub>2</sub> em UF<sub>4</sub> são processadas em um único reator de leito móvel em forma de L. A redução se processa na seção vertical e a fluoridretação na seção horizontal, resultando em utilização quase completa do HF.

## 2.5 FLUORAÇÃO DO UF<sub>4</sub>

Na usina da Comurhex em Pierrelatte, o UF<sub>4</sub> é convertido em UF<sub>6</sub> pela reação com flúor em um reator tipo torre. O UF<sub>4</sub> sólido e um ligeiro excesso do gás flúor são alimentados no topo de uma torre de monel com paredes resfriadas a cerca de 500 °C. A maior parte do UF<sub>4</sub> reage quase instantaneamente com a temperatura de chama de cerca de 1.600 °C. Pequenas quantidades do UF<sub>4</sub> e de óxidos de urânio que não reagiram são removidos do fundo da torre e retornam à etapa de fluoridretação.

Os gases que saem, contendo UF<sub>6</sub>, flúor e gases como o oxigênio e o nitrogênio, são resfriados a cerca de 150 °C e filtrados para remover sólidos entranhados. A maior parte do UF<sub>6</sub> é condensada como sólido em armadilhas frias refrigeradas a -10 °C. O flúor que resta



nos gases que deixam a armadilha fria é removido pela reação com  $UF_4$  adicionado em um reator de leito fluido formando mais  $UF_6$  e fluoretos intermediários não voláteis como o  $UF_5$ . Os sólidos resultantes retornam ao reator principal de fluoração.

Os gases de exaustão do segundo reator passam por uma segunda armadilha fria a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , que condensa a maior parte do  $UF_6$ . Os últimos traços de  $UF_6$  são removidos por um outro reator alimentado com  $UF_4$ .

## 2.6 ENERGIA PARA A CONVERSÃO DO URÂNIO

A tabela abaixo, baseada em dados da referência [13], mostra a energia dispendida anualmente com os processos de conversão, admitindo produção anual de 9.140 toneladas de  $UF_6$ , (6.180 toneladas de urânio). Os dados são divididos em energia direta, energia nos materiais de processo e energia empregada na construção da usina, suposta vida de 30 anos.

ENERGIA DIRETA	MWh	$\times 10^9\text{ J}$	$\times 10^6\text{ BTU}$	$\times 10^9\text{ J}$
Eletricidade	63.000	226800		
Gás <sup>(1)</sup>			7.629.400	8.047.491
<b>ENERGIA NOS MATERIAIS DE PROCESSO</b>	26.281	93.600	673.423	710.326
<b>ENERGIA NA CONSTRUÇÃO DA USINA</b>				
Energia nos materiais de construção <sup>(2)</sup>	951	3.424	37.400	39.450
Energia direta na construção <sup>(3)</sup>	39	140	8.473	8.937
<b>ENERGIA TOTAL/ANO</b>	90.271	324.976	8.348.696	8.806.204
<b>POR TONELADA DE URÂNIO</b>	14,6	52,58	1.351	1.425

(1) consumo de  $7.400 \times 10^6$  pés cúbicos de gás com  $1.031\text{ BTU/ft}^3$

(2) dos quais,  $28.544\text{ MWh} + 1.121.990 \times 10^6\text{ BTU}$

(3) dos quais,  $1.183\text{ MWh} + 254.200 \times 10^6\text{ BTU}$

**TABELA 2.6 Consumo anual de energia para a conversão do urânio**

### 3. PROCESSOS DE CONVERSÃO A $UF_6$ DO IPEN

Os processos a serem analisados foram escolhidos, observados os seguintes critérios:

- 1) Processos que tenham sido pesquisados ou que estejam sendo utilizados no Brasil;
- 2) Processos que apresentem ampla utilização no mundo ou que, no Brasil, apresentem vantagens;
- 3) Existência de dados que possibilitem a análise.

Assim, foram escolhidos os processos de conversão a  $UF_6$  do IPEN, que correspondem, dentre as alternativas existentes na linha geral de processamento do urânio da figura 2.1, às linhas de processamento indicadas com linhas cheias, a saber:

#### a) Processo de purificação por colunas pulsadas

O processo de purificação do urânio por extração com solvente é o mais generalizado nas refinarias em todo o mundo, sendo que a utilização da técnica de extração por solvente por coluna pulsada, comparada com processos que utilizam misturadores-decantadores, apresenta, segundo França Jr [19], as seguintes vantagens:

- ausência de partes móveis nas colunas pulsadas, praticamente não necessitando de manutenção;
- facilidade de adaptação da tecnologia à purificação do tório em grau nuclear;
- utilização crescente nas instalações de reprocessamento de combustíveis irradiados.

#### b) Processo de precipitação do diuranato de amônia (DUA)

O processo de precipitação do diuranato de amônia foi escolhido levando-se em consideração os processos aos quais se deve submeter o  $UO_3$  para a obtenção do  $UF_4$ . Sob

o aspecto químico, o  $UO_3$  obtido pela linha do DUA apresenta maior reatividade à obtenção do  $UF_4$ , comparado com o processo de desnitração por decomposição térmica, embora neste último processo, o  $UO_3$  seja obtido recuperando-se o ácido nítrico.

Além disso, essa linha é adotada em instalações de pequeno porte, como a da Nuken-Degussa na Alemanha, ou de grande porte, como na usina Malvesi na França ou na usina de Port Hope no Canadá.

### c) Processo de leito móvel

Para a produção de  $UF_4$  em escala comercial, basicamente duas técnicas tem sido utilizadas: a de leito móvel e a de leito fluidizado, sendo que apenas a Inglaterra produz  $UF_4$  comercialmente por leito fluidizado. Segundo França Jr [22], o processo de leito móvel apresenta, dentre outras, as seguintes vantagens:

- grande regularidade na qualidade do  $UF_4$  produzido;
- excelente utilização dos reagentes, limitados praticamente às quantidades estequiométricas;
- processamento das etapas de redução e de fluoridretação em um único reator;
- aumento de produção pode ser conseguido com o agrupamento de reatores em baterias paralelas;
- simplicidade do equipamento.

### **3.1 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO POR COLUNAS PULSADAS**

A purificação do urânio, no IPEN, é realizada por uma unidade piloto composta de colunas pulsadas operando por extração por solvente. A descrição do processo bem como as figuras foram obtidas da referência [19]. O processo compreende as seguintes etapas:

- a dissolução e digestão do concentrado de urânio, na forma de diuranato de sódio, para a preparação do nitrato de uranilo a ser purificado;

- as operações de extração, lavagem e reextração realizadas por colunas pulsadas de placas perfuradas;

- a precipitação do diuranato de amônia puro, como produto final produzido pela usina.

#### **3.1.1 DIGESTÃO NÍTRICA**

A produção do nitrato de uranilo impuro para a alimentação da coluna de extração é realizada através da dissolução e digestão do diuranato de sódio com a utilização de ácido nítrico, como apresentado na figura 3.1.

O reator de digestão (R 101) é construído em aço inox AISI 316 e tem capacidade para 300 l. Dispõe de câmara de vapor pela qual pode-se fornecer calor, propiciando a operação a cerca de 100 °C em caso de minério com alto teor de sílica. É equipado, ainda com agitador tipo âncora acionado a motor elétrico.

#### **3.1.2 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE-DILUENTE**

A extração consiste em transferir o urânio contido na fase aquosa da solução de alimentação sob a forma de nitrato de uranilo contendo impurezas, para uma fase orgânica constituída de uma mistura de tributilfosfato (TBP) - varsol, pelo simples processo de contato entre as fases em contracorrente, aproveitando a alta seletividade do TBP pelo

urânio em relação aos outros elementos que constituem as impurezas, sob a ação dos pulsos. Um fluxograma desse processo, que opera a temperatura ambiente, é apresentado na figura 3.2.

### **3.1.3 A OPERAÇÃO DE LAVAGEM**

A operação de lavagem é realizada conforme fluxograma da figura 3.3. A fase orgânica a ser lavada, inicialmente armazenada no tanque V 112, é recalçada pela bomba dosadora B 106 para o interior da coluna CL 114 com vazão de cerca de 52,5 litros/hora. A fase orgânica após a lavagem deixa a coluna pela parte superior, indo cair no tanque V 116, onde sofre uma decantação antes de alimentar a coluna de reextração.

A fase aquosa, composta unicamente por água desionizada, armazenada em V 113 é bombeada por B 107 para o topo da coluna e sai pela parte inferior para o tanque V 115, sendo, daí, transferida para o tanque V 108. A vazão de B 107 é de cerca de 5,2 litros por hora quando a relação de volumes entre as fases orgânica e aquosa é de 10:1.

### **3.1.4 A OPERAÇÃO DE REEXTRAÇÃO**

A operação de reextração consiste na transferência do nitrato de urânio da fase orgânica para uma solução aquosa e é, também, realizada em uma coluna pulsada de placas perfuradas operando em contracorrente. A Figura 3.4 apresenta o fluxograma dessa operação.

A fase orgânica lavada, proveniente da coluna CL 114, com concentração média de 115g U/l e inicialmente armazenada no decantador V 116 é recalçada para a parte inferior da coluna CR 118 pela bomba dosadora B 109 através do trocador de calor TH 3, saindo pelo topo da coluna.

Simultaneamente é bombeada água desionizada do tanque V 117 para a parte superior da coluna pela bomba dosadora B 110 através do trocador de calor TH 2, onde a fase aquosa é aquecida da temperatura ambiente para cerca de 60 °C. A fase aquosa sai pelo

fundo da coluna, vai ao decantador móvel D3, que atua como regulador de interface, e ao decantador D4. Daí, por gravidade e com pressão de  $0,4 \text{ kg/cm}^2$ , vai para os filtros coalescedores, sendo recolhida no decantador V 137 e estocada no tanque V 119.

### **3.1.5 A PRECIPITAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIA**

A solução pura de nitrato de urânio, com  $100 \text{ g U/l}$  e  $\text{pH}=2$ , do tanque V119 é bombeada por B121 ao reator químico R 102., totalizando o volume de  $500 \text{ l}$ . No reator ela é submetida a agitação e aquecimento por vapor atingindo  $60^\circ\text{C}$ . O gás amônia é, então, alimentado com uma vazão de cerca de  $300 \text{ l/min}$  promovendo a reação exotérmica, elevando a temperatura. A vazão é reduzida e o aquecimento por vapor interrompido até que se obtenha temperatura de  $74^\circ\text{C}$  e  $\text{pH}=7$ .

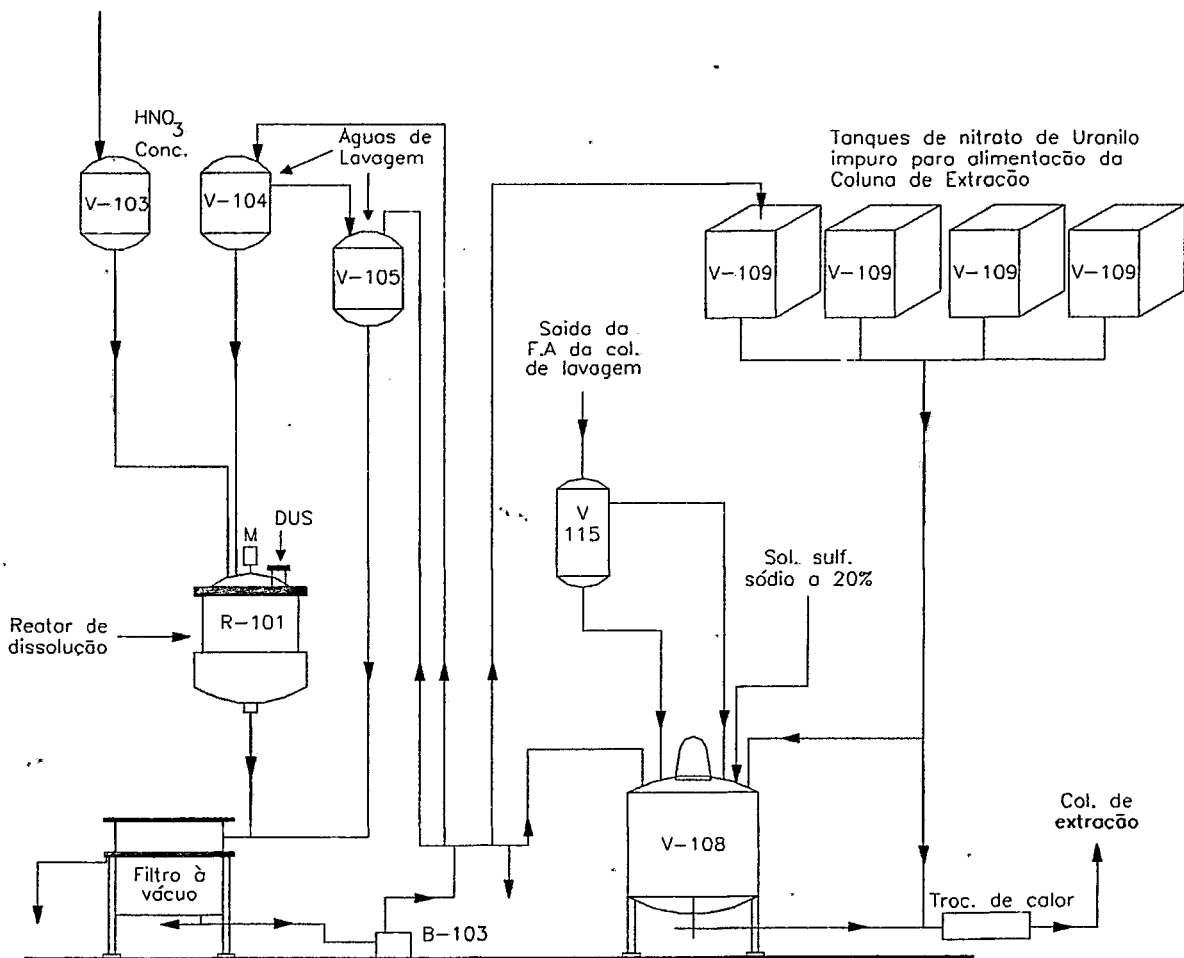


Figura 3.1 Digestão do Diuranato de Sódio

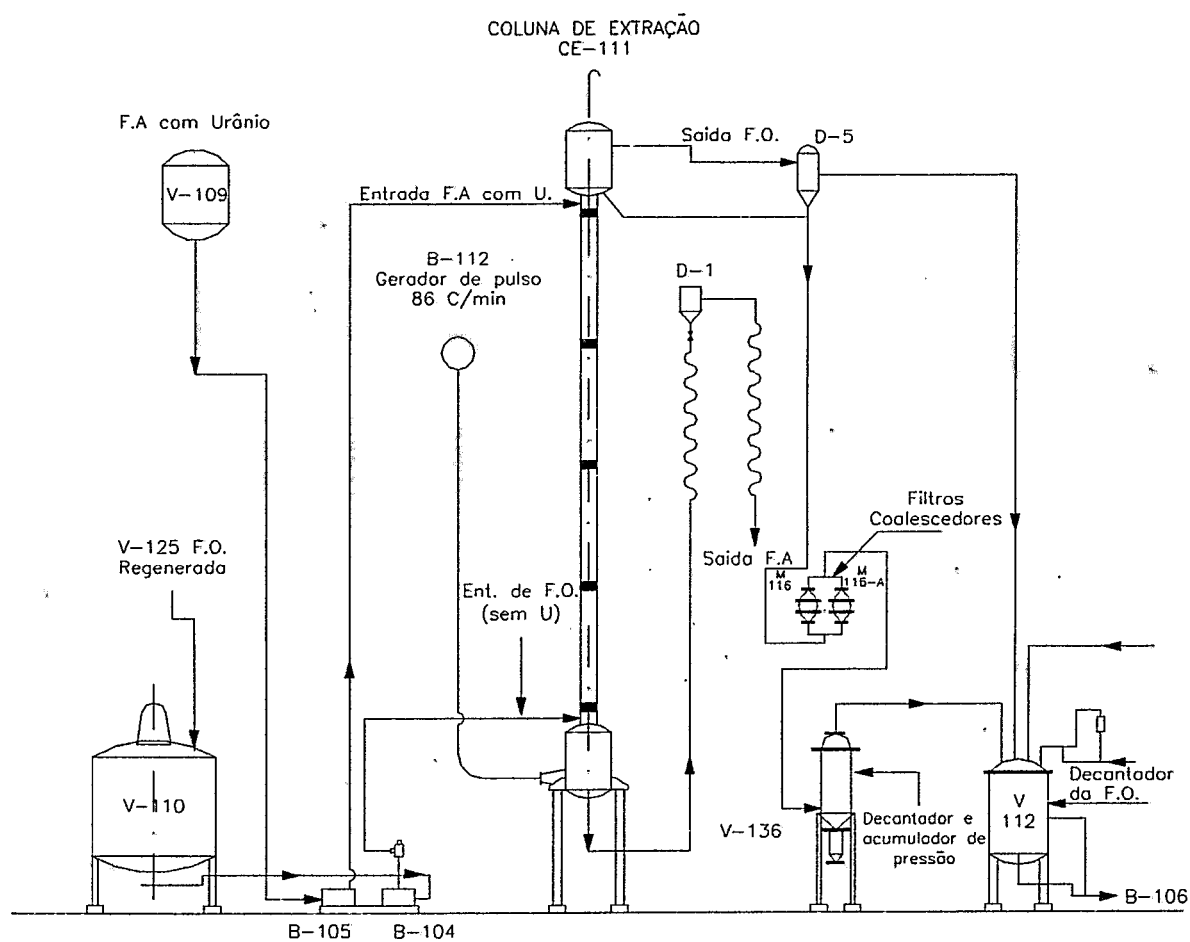


Figura 3.2 Fluxograma do Processo de Extração



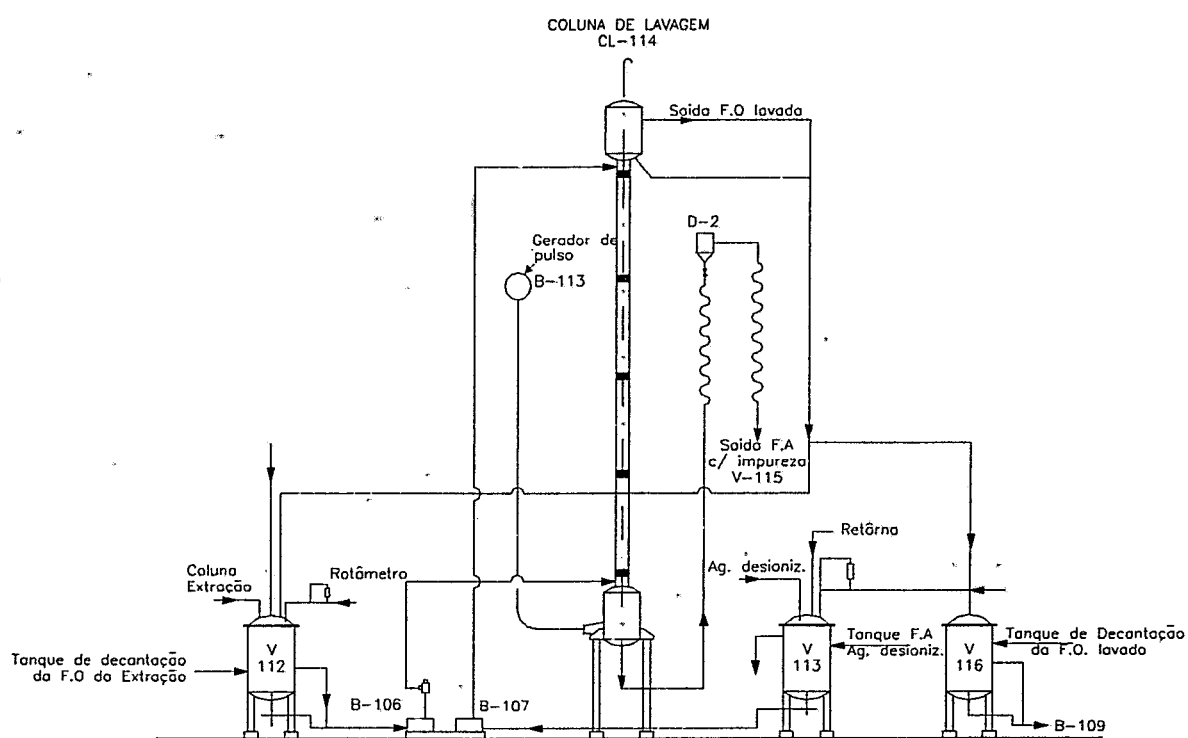


Figura 3.3 Fluxograma do Processo de Lavagem

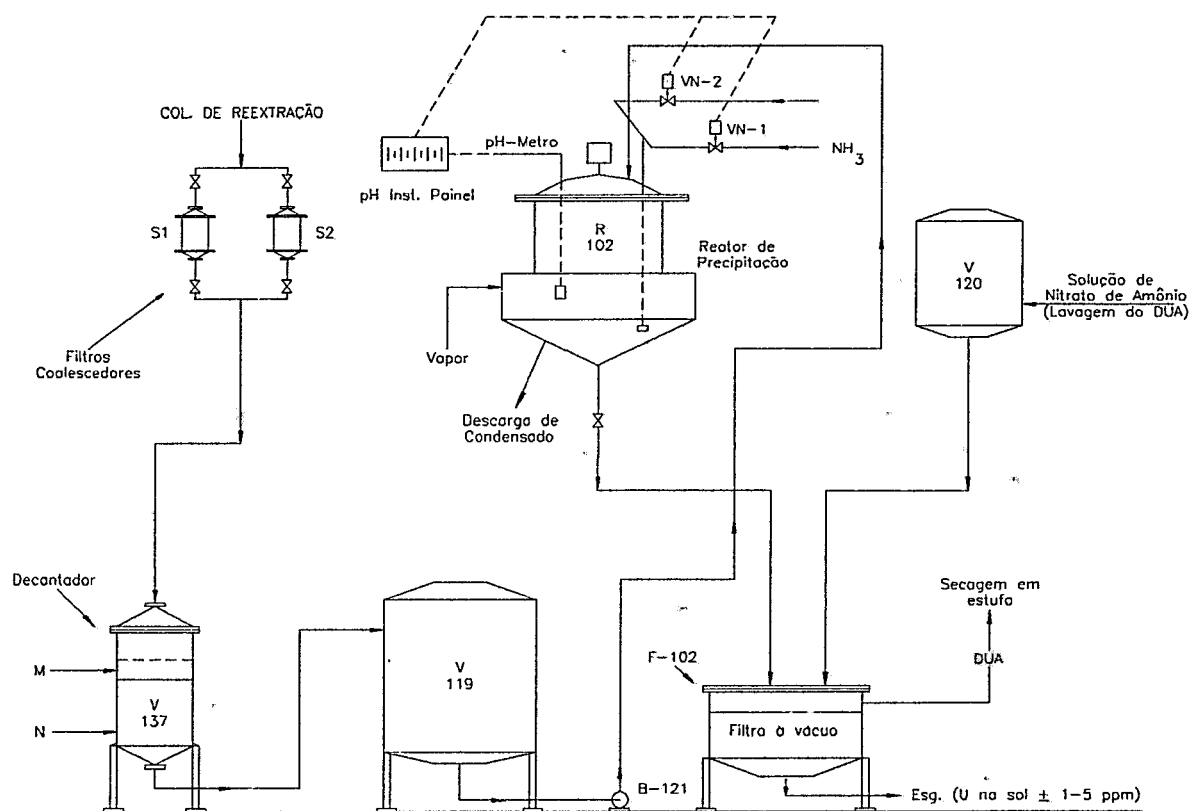


Figura 3.5 Precipitação do Diuranato de Amônia

### 3.2 PROCESSO DE LEITO MÓVEL PARA A OBTENÇÃO DE UF<sub>4</sub>

O UF<sub>4</sub> é obtido pela unidade piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de leito móvel, de forma contínua, utilizando o trióxido de urânio (UO<sub>3</sub>) proveniente da decomposição térmica do diuranato de amônia. O processo, descrito em [22], baseia-se em duas reações gás-sólido em um mesmo reator e utiliza gás amônia (NH<sub>3</sub>) para a operação de redução e o fluoreto anidro na fluoridretação.

O reator onde se processam as reações tem a forma de "L" e é dividido em 7 módulos com volume total de 44,9 litros, sendo 36,9 l na parte vertical e 8 l na parte horizontal.

O módulo 1 (MO-1) horizontal tem a forma cilíndrica, é construído em monel e tem, internamente, um transportador helicoidal de passo variado com eixo e espirais também de monel. Externamente, é envolvido por um forno elétrico. Este módulo pode receber, pela parte anterior, gás fluorídrico aquecido para completar a fluoridretação processada em módulos anteriores.

O módulo 2 (MO-2) é um módulo de transição em monel, que integrado ao módulo 3, recebe aquecimento. É no módulo 3, envolvido por um forno elétrico capaz de suprir as condições térmicas iniciais da reação, que se processa a fluoridretação propriamente dita. O módulo 4, onde ocorre a transição de diâmetros, possui paredes duplas, formando uma câmara para a penetração do gás de redução do UO<sub>3</sub> a UO<sub>2</sub>. O módulo 5 tem a função de resfriar a massa de UO<sub>2</sub> que cai por gravidade, além de absorver o excesso de HF injetado. O módulo 6 recebe o gás para a operação de redução. Possui câmara interna para a difusão do gás e pequenos furos em sua parede interna para a penetração do gás.

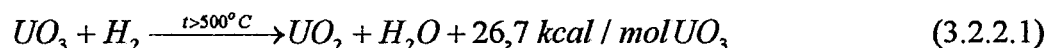
O calor necessário à operação inicial de redução é fornecido por um forno elétrico que envolve o módulo 7, construído em aço inox refratário.

### 3.2.1 CALCINAÇÃO DO DIURANATO DE AMÔNIA

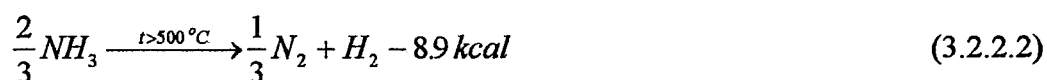
O diuranato de amônia, de granulação adequada, é colocado em bandejas de inox e introduzido em um forno de esteira com percurso de 6 m, operando com velocidade de 5 cm por minuto. Na primeira metade do forno, a temperatura é da ordem de 200 °C, promovendo uma secagem rápida e determinando a porosidade desejável pela retirada da umidade. Na segunda metade do forno é realizada a calcinação à temperatura de 400 °C durante 1 hora, resultando, após 2 horas, em  $UO_3$  apropriado à alimentação do reator de leito móvel.

### 3.2.2 REDUÇÃO DO $UO_3$ A $UO_2$

A redução do  $UO_3$  a  $UO_2$  é feita no módulo 7, conforme a reação abaixo:

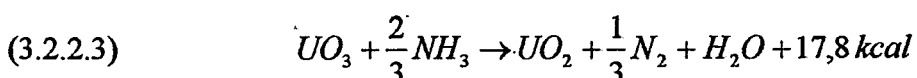


O hidrogênio necessário à reação acima é fornecido pelo craqueamento da amônia ( $NH_3$ ), de acordo com a reação:



Esta reação é endotérmica. Portanto, aumentando-se a vazão de  $NH_3$  pode-se conseguir uma redução na temperatura, em caso de elevação exagerada.

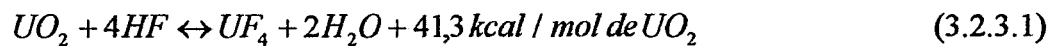
As reações acima podem ser representadas, de forma direta, por:



O vapor d'água formado escapa continuamente pela parte superior do reator, sendo condensado e recolhido no tanque T-7.

### 3.2.3 FLUORIDRETAÇÃO DO $UO_2$

A transformação do dióxido em tetrafluoreto de urânio é obtida pela reação com fluoridreto anidro gasoso, conforme abaixo:



A equação é reversível e, para uma dada temperatura, o equilíbrio é deslocado para a direita pelo aumento da vazão do HF.

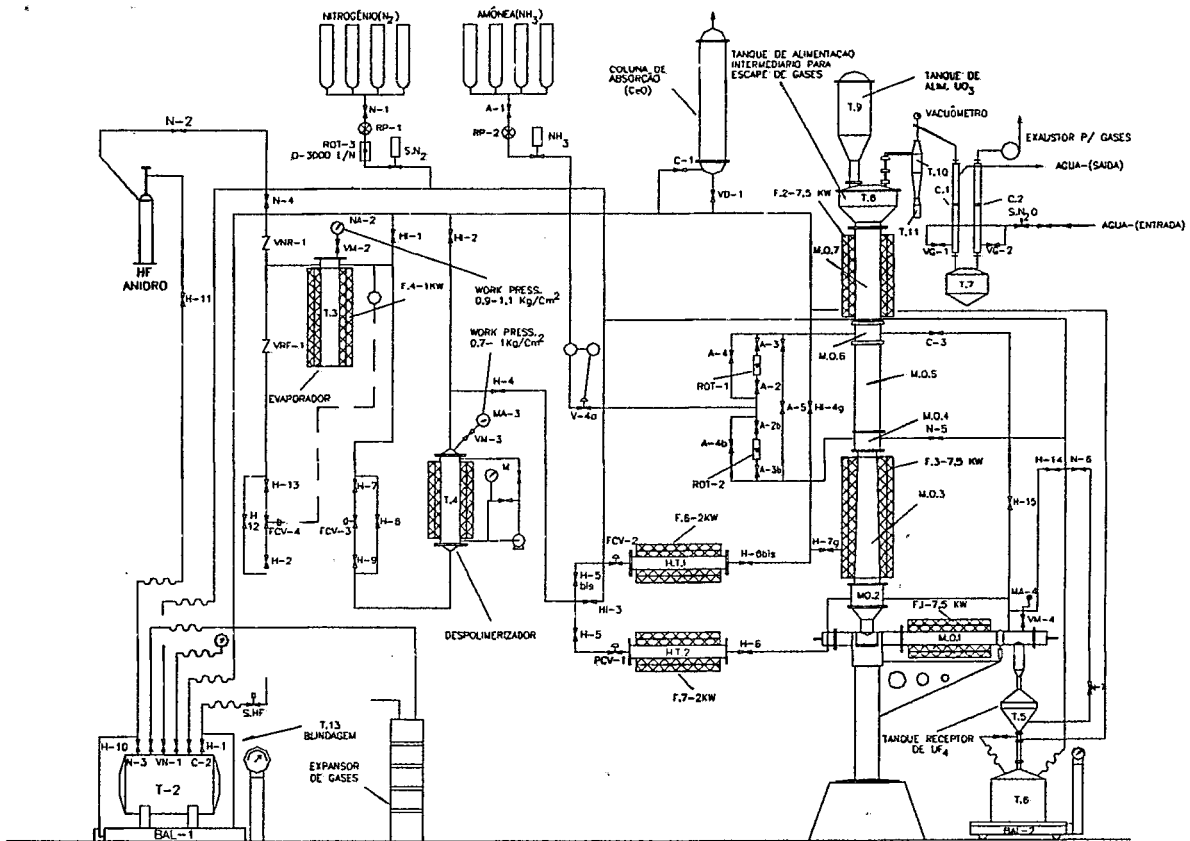
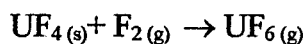


Figura 3.6 Fluxograma da Usina Piloto de  $UF_4$

### 3.3 PROCESSO PARA OBTENÇÃO DO UF<sub>6</sub>

#### 3.3.1 FLUORAÇÃO DO UF<sub>4</sub> PARA A PRODUÇÃO DE UF<sub>6</sub>

A reação entre o UF<sub>4</sub> e o F<sub>2</sub> é:

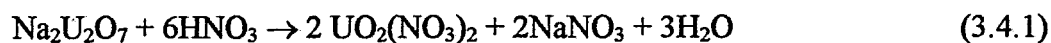


A reação é exotérmica com um calor de reação de - 247 kJ/mol [23]. Aqui, considera-se que a reação ocorra em um reator de chamas consistindo de um tubo envolvido por um trocador de calor. Na parte superior é realizada a alimentação do UF<sub>4</sub> e, para a obtenção de uma reação mais completa, é utilizado flúor em excesso.

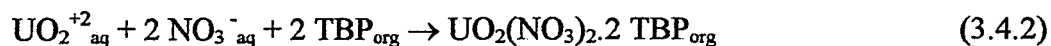
O reator, a exemplo do reator de Pierrelate descrito no item 2.5, opera com temperatura de chama de 1600 °C, tendo as paredes refrigeradas de modo a manter baixo o nível de corrosão.

### 3.4 RESUMO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS

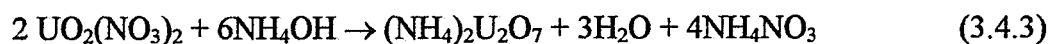
a) dissolução ácida do concentrado



b) purificação do nitrato de urânio por extração por solventes



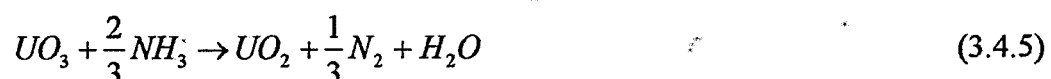
c) precipitação do diuranato de amônia



d) decomposição térmica do diuranato de amônia



e) redução a  $\text{UO}_2$



f) fluoridretação do  $\text{UO}_2$



g) fluoração do  $\text{UF}_4$





#### 4. EXERGIA DE INSUMOS E PRODUTOS NAS DIVERSAS ETAPAS DA CONVERSÃO

Na tabela 4.1 abaixo, são encontrados valores, obtidos de [2], da entalpia de depreciação  $D^0$  e da exergia química  $b_{ch}^0$  das principais substâncias usadas como insumos ou produtos nas diversas etapas da conversão a  $UF_6$ :

##### ETAPA DE PURIFICAÇÃO

Substância	Estado	M	$D^0$ [kJ/mol]	$b_{ch}^0$ [kJ/mol]
HNO <sub>3</sub>	l	63,0129	- 53,19	43,5
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO	l	266,32039	---	---
H <sub>2</sub> O	l	18,01534	- 44,012	0,9
H <sub>2</sub> O	g	18,01534	0	9,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	s	105,9891	- 75,62	41,5
NaOH	s	39,9972	23,79	74,9
CaO (cal)	s	56,08	178,44	110,2
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	s	842,085	115,49	218,5

##### ETAPA DE CONVERSÃO A UO<sub>3</sub>

Substância	Estado	M	$D^0$ [kJ/mol]	$b_{ch}^0$ [kJ/mol]
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	l	502,1318	---	---
UO <sub>3</sub>	s	286,03	0	43,9

##### ETAPA DE REDUÇÃO A UO<sub>2</sub>

Substância	Estado	M	$D^0$ [kJ/mol]	$b_{ch}^0$ [kJ/mol]
NH <sub>3</sub>	g	17,0305	316,62	337,9
H <sub>2</sub> O	g	18,01534	0	9,5
UO <sub>2</sub>	s	270,03	145,19	162,9

##### ETAPA DE FLUORIDRETAÇÃO

Substância	Estado	M	$D^0$ [kJ/mol]	$b_{ch}^0$ [kJ/mol]
UO <sub>2</sub>	s	270,03	145,19	162,03
HF	g	20,0064	52,82	80,0

##### ETAPA DE FLUORAÇÃO

Substância	Estado	M	$D^0$ [kJ/mol]	$b_{ch}^0$ [kJ/mol]
UF <sub>4</sub>	s	314,0236	---	---
F <sub>2</sub>	g	37,9968	406,07	466,3
UF <sub>6</sub>	g	352,0204	---	---

Tabela 4.1 Exergia das principais substâncias usadas na conversão

## 4.1 INSUMOS PARA A ETAPA DE PURIFICAÇÃO

### 4.1.1 Materiais de processo

A tabela 4.1.1 abaixo, obtida de [19], apresenta a quantidade de material necessária para a purificação do urânio na usina piloto de colunas pulsadas considerando uma produção de 500 kg/mês em urânio, equivalente a 655 kg de diuranato de amônia por mês:

<b>Materiais</b>	<b>Quantidade</b>
Ácido Nítrico	560 l
Terras de infusórios	10,5 kg
Tributilfosfato	6,5 l
Varsol	30 l
Amônia(gás)- NH <sub>3</sub>	110 kg
Carbonato de sódio	14 kg
Nitrato de amônia	5,5 kg
Sulfato de sódio	100 kg
Hidróxido de sódio - 5M	300 l

Tabela 4.1.1 Quantidade de material necessária para a purificação de 500 kg de urânio

#### 4.1.1.1 Ácido nítrico

O ácido nítrico utilizado é do tipo comercial com concentração de 67% em HNO<sub>3</sub>. Portanto, por litro de solução, tem-se os dados da fração molar  $x_i$ , número de moles  $n$ , e massa  $m$  apresentados abaixo:

	$x_i$	$n$	$M$	$m$ [g]	%
<b>HNO<sub>3</sub></b>	0,367	14,8	63,0129	932,59	67
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,633	25,49	18,01534	459,23	
<b>Total</b>		40,29		1.391,82	

Com os valores da exergia química padrão ( $b_{ch}^0(\text{HNO}_3)=43,5$  kJ/mol e  $b_{ch}^0(\text{H}_2\text{O})=0,9$  kJ/mol), obtidos da tabela 4.1 e considerando que a energia livre de formação da solução é -14,15 kJ/mol de  $\text{HNO}_3$ , pois a formação isotérmica da solução é irreversível, obtém-se 457,28 kJ por litro da solução contendo 14,8 moles de  $\text{HNO}_3$ . Assim, a solução 14,8M de  $\text{HNO}_3$  apresenta exergia química padrão de 30,9 kJ/mol de  $\text{HNO}_3$ .

O consumo de ácido nítrico por kg de urânio é de  $560 \text{ l} / 500 \text{ kg U} = 1,12 \text{ l} / \text{kg U}$ . Como o ácido nítrico tem 14,8 moles de  $\text{HNO}_3$  por litro, resulta em um consumo de 16,576 moles de  $\text{HNO}_3$  por quilograma de urânio.

#### 4.1.1.2 Amônia

O consumo de amônia por kg de urânio é de  $110 / 500 = 0,22$  kg de  $\text{NH}_3 / \text{kg U}$ .

#### 4.1.1.3 Carbonato de sódio

Considerando o consumo de 14kg para a produção de 500 kg de urânio, obtemos 0,028 kg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{kg U}$ .

#### 4.1.1.4 Nitrato de amônia

Obtém-se um consumo de  $5,5 / 500 = 0,011$  kg de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  por kg de urânio.

#### 4.1.1.5 Sulfato de sódio

O consumo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é de  $100 / 500 = 0,2$  kg por kg de urânio.

#### 4.1.1.6 Hidróxido de sódio

Para a preparação da solução de NaOH, 5M, são necessários  $5 \times 39,9972 = 200$  g NaOH por litro de solução. A quantidade necessária para a preparação de 300 l é de 60 kg. Portanto, por kg de urânio, o consumo de hidróxido de sódio é de 0,12 kg.

#### 4.1.1.7 Solvente-diluyente

O tributilfosfato, líquido viscoso incolor de fórmula molecular  $C_{12}H_{27}O_4P$ , obtido pela reação de n-butanol ( $C_4H_{10}O$ ) com  $POCl_3$ , é diluído com o Varsol, hidrocarboneto alifático da série parafínica.

Na operação das colunas, foram utilizados, como solvente, 6,5 l de tributilfosfato de densidade 0,973 kg / l [19]. Por kg de urânio, obtemos  $6,325$  kg de  $n(C_4H_9O)_3PO / 500 = 0,0126$  kg. Como diluyente, foram utilizados 30 l de varsol de densidade 0,79 kg / l [19]. Por kg de urânio são necessários  $23,7 / 500 = 0,0474$  kg de varsol / kg U.

Entretanto, para efeito de cálculo, foi suposta a fase orgânica consistindo unicamente de dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ), diluyente utilizado na usina da Comurhex em Malvesi, com um consumo de 0,06 kg por kg de urânio.

#### 4.1.1.8 Terra de infusórios

A terra de infusórios ( Celite nº 545) é utilizada na preparação do nitrato de uranila, para auxiliar a filtração [19]. Com esta finalidade, usa-se comumente a vermiculita, um mineral micáceo (silicato de magnésio, alumínio e ferro) que apresenta grande expansão quando aquecido, de fórmula geral  $(Mg,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$ . [25]

Para efeito de cálculo, foi utilizada a crisolita de fórmula  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , com peso molecular 277,134 g/mol e  $b^0 = 61,3$  kJ/mol [2]. Considerando o consumo de 10,5 kg/500 kg de urânio, obtém-se 0,021 kg/kg U.

#### 4.1.2 Água desionizada

A tabela 4.1.2 abaixo, obtida de [19], apresenta a quantidade de água desionizada consumida na operação de purificação:

Operação	Quantidade [l]
Dissolução do DUS	673
Coluna de lavagem- 84 horas	437
Coluna de reextração - 84 horas	5.140
Lavagem do DUA precipitado - 10 lavagens	2.500
Preparação da solução de carbonato	400
Preparação da solução de HNO <sub>3</sub> - 1 M	400
Soluções de alimentação	550
Diversos	900
Total	11.000

Tabela 4.1.2 Quantidade de água desionizada para a purificação de 500 kg de urânio

Obtemos, assim, para a água com densidade de 1kg/l, um consumo de 22 kg de água por quilo de urânio.

#### 4.1.3 Energia elétrica

O consumo de energia elétrica para uma produção de 500 kg de urânio puro foi obtido por [19], considerando dados de potência do equipamento elétrico empregado e o tempo de operação, como segue:

##### a) exaustor das câmaras para DUS e DUA

Potência do exaustor 4,3 kW

Pesagem e transferência do DUS calcinado 6 horas

Pesagem e transferência do DUA seco 15,5 horas

Consumo em 21,5 horas 92,5 kWh

b) motorreductor de dissolução do DUS

Potência do motorreductor 840 W  
Tempo de funcionamento 25 horas  
Consumo em 25 horas 21 kWh

c) motorreductor de precipitação do DUA

Potência do motorreductor 840 W  
Tempo de funcionamento 20 horas  
Consumo em 20 horas 17 kWh

d) estufas de secagem

Potência das estufas 4 kW  
Tempo de funcionamento 47,5 horas  
Consumo 190 kWh

e) bombas dosadoras

Potência de 6 bombas 1,68 kW  
Tempo de funcionamento 160 horas  
Consumo 269 kWh

f) bombas de pulso

Consumo 448 kWh

g) bombas para movimentação de líquidos

Consumo total 50 kWh

h) bomba da caldeira

Potência 346 W  
Tempo de funcionamento 160 horas  
Consumo 55,3 kWh

## i) compressor de ar

Potência 1,475 kW  
 Tempo de funcionamento 160 horas  
 Consumo 236 kWh

## j) Sistema de vácuo

Potência do motor 2,712 kW  
 Tempo de funcionamento 160 horas  
 Consumo 434 kWh

A tabela 4.1.3 abaixo resume, para a purificação de 500 kg de urânio, o consumo de energia elétrica por equipamento:

Equipamento	Consumo [kWh]
Exaustor	92,5
Dissolução	21,0
Precipitação DUA	17,0
Estufas	190,0
Bombas dosadoras	269,0
Bombas de pulso	448,0
Outras bombas	50,0
Motor da caldeira	55,3
Motor do compressor	236,0
Motor do sistema de vácuo	434,0
Total	1812,8

Tabela 4.1.3 Consumo de energia elétrica na etapa de purificação

Por kg de urânio, temos o consumo de  $1812,8/500 = 3,62$  kWh, ou 13.032 kJ.

#### 4.1.4 Consumo de vapor

O consumo de vapor para a purificação de 500 kg de urânio foi levantado por [19], considerando as quantidades para a dissolução do DUS, para a precipitação do DUA e para o aquecimento das fases na coluna de reextração, conforme abaixo, e está resumido na tabela 4.1.4.

##### a) dissolução do DUS

- tempo para aquecimento de 70 a 95 °C: 23 minutos
- tempo para manter aquecimento em 95 °C: 136 minutos  
(tempo de digestão = 3 horas)
- consumo de vapor para o reator R-101: 38 kg de vapor/hora
- consumo para 5 cargas de 150 kg de DUS: 102 kg vapor

##### b) precipitação do DUA

- tempo para aquecimento inicial a 60 °C: 1 hora
- consumo de vapor para o reator R-102: 56,5 kg vapor/hora  
(para solução suficiente para 500 kg de U)

##### c) aquecimento das fases na coluna de reextração

- trocador de calor da fase orgânica (TH-2): 2,5 kg de vapor/hora
- trocador de calor da fase aquosa (TH-3): 6,0 kg de vapor/hora
- consumo em 160 horas: 1360 kg vapor

<b>Operação</b>	<b>Consumo de Vapor [kg]</b>
Dissolução do diuranato de sódio	102
Precipitação do diuranato de amônia	56,5
Aquecimento trocadores TH-2/3	1360
<b>Total</b>	<b>1518,5</b>

Tabela 4.1.4 Consumo de vapor para a purificação de 500 kg de urânio



#### 4.1.5 Óleo diesel

Sendo o consumo de óleo na caldeira 125 ml/kg de vapor, a produção de 1518,5 kg de vapor consumiu 190 litros de óleo diesel para a purificação de 500 kg de U. Para a caracterização do óleo diesel na tabela 4.5 ( pag.61), foi utilizado o hexadecano e o consumo de 0,323 kg / kg U foi obtido com a densidade de 0,85 kg/l.

### 4.2 INSUMOS PARA A ETAPA DE CONVERSÃO A $UO_3$

#### 4.2.1 Energia elétrica

A calcinação do diuranato de amônia com a sua conseqüente conversão a  $UO_3$  é realizada por forno de esteira com potência de 80 kW e com consumo de cerca de 48 kWh para uma produção de 19 kg de urânio por hora. Portanto, o consumo de eletricidade por kg U é de 2,5 kWh ou, convertendo, 9.000 kJ.

### 4.3 INSUMOS PARA AS ETAPAS DE REDUÇÃO A $UO_2$ E DE FLUORIDRETAÇÃO

#### 4.3.1 Materiais de processo

O consumo de reagentes no processo de leito móvel, por quilo de urânio, está resumido na tabela 4.3.1, obtida de [22] e apresentada abaixo:

Reagente	Quantidade
Fluoridreto- HF anidro, liqüefeito	0,370 kg
Amônia- $NH_3$ , gás liqüefeito	0,055 kg
Nitrogênio- $N_2$	0,2 m <sup>3</sup>

Tabela 4.3.1 Consumo de reagentes, por quilo de urânio, no processo de leito móvel

Sendo 1,251 kg/m<sup>3</sup> a densidade do  $N_2$ , obtém-se 0,250 kg  $N_2$  por kg de urânio.

### 4.3.2 Energia elétrica

A tabela 4.3.2 abaixo, obtida de [22], apresenta o consumo de energia elétrica para os fornos, para o motor de óleo e para os exaustores e insufladores de ar, considerando uma produção de 5 kg de UF<sub>4</sub>:

a) para os fornos:

<b>Fornos</b>	<b>Função</b>	<b>Consumo [kWh]</b>
<b>F-1</b>	Fluoridretação horizontal	3,5
<b>F-2</b>	Redução	4,0
<b>F-3</b>	Fluoridretação vertical	3,5
<b>F-4</b>	Vaporizador	0,6
<b>F-5</b>	Despolimerizador	1,8
<b>F-6/7</b>	Pré-aquecedores de HF	1,4
<b>R-4</b>		0,8
<b>R-4A/B, R-5</b>		1,1
<b>Total</b>		<b>16,7</b>

b) para o motor de óleo:

<b>Motor</b>	<b>Consumo [kWh]</b>
<b>Óleo - ½ CV</b>	0,1

c) para os exaustores e insufladores de ar:

<b>Equipamento</b>	<b>Consumo [kWh]</b>
<b>Exaustores 1/2/3/4</b>	1,7
<b>Insufladores 1/2</b>	20,0
<b>Total</b>	<b>21,7</b>

Tabela 4.3.2 Consumo de energia elétrica para a produção de 5 kg de UF<sub>4</sub>

Portanto, o consumo de energia elétrica, por kg de urânio, é de  $(38,5/3,8)$  kWh = 10,13 kWh, ou de 36.468 kJ.

#### 4.4 INSUMOS PARA A ETAPA DE FLUORAÇÃO DO UF<sub>4</sub>

Como material de processo é utilizado o flúor elementar, sendo necessário 1 mol de F<sub>2</sub> para a produção de 1 mol de UF<sub>6</sub>.

Portanto, na proporção estequiométrica, são necessárias 160 g de F<sub>2</sub> para a produção de 1,48 kg de UF<sub>6</sub> ( 1 kg de U). Considerando um excesso de 10 % sobre a proporção estequiométrica, o consumo de flúor monta a 0,176 kg / kg U.

A perda de exergia associada à transferência de calor entre os reagentes e produtos da reação e o ambiente é avaliada pelo trabalho que se pode extrair mediante um ciclo de Carnot operando entre a temperatura adiabática da reação e a temperatura do ambiente.

Sendo T<sub>R</sub> a temperatura do reservatório quente e T<sub>0</sub> a temperatura do ambiente, o trabalho realizável no ciclo de Carnot será:

$$W_{\max} = Q \eta_c = Q (1 - T_0 / T_R) \quad , \quad \text{ou}$$

$$W_{\max} = Q ( 1 - 298 / 1.873 ) = 0,841 Q$$

Considerando o calor da reação de fluoração  $Q = 247$  kJ / mol UF<sub>6</sub> , resulta

$$W_{\max} = 247 \times 0,841 = 208 \text{ kJ / mol UF}_6 \quad \text{ou}$$

$$W_{\max} = 208 / 0,238 = 873 \text{ kJ / kg U}$$

#### 4.5 EXERGIA QUÍMICA PADRÃO DO UF<sub>6</sub>

Considerando a formação do UF<sub>6</sub> pela fluoração do urânio metálico, segundo a reação:



e, os valores abaixo, pode-se calcular a exergia química padrão do UF<sub>6</sub> pela equação 4.5.2, obtida de [2]:

$$b_{ch}^0 = \Delta_f G^0 + \sum_{el} n_{el} b_{chel}^0 \quad (4.5.2)$$

onde,

$\Delta_f G^0$  → energia livre de formação padrão normal

$\Delta_f G^0 = -2.071,1$  kJ/mol, para o UF<sub>6(s)</sub> [24]

$n_{el}$  → número de moles dos elementos no composto considerado

$b_{ch\ el}^0$  → exergia química padrão dos elementos

$b_{ch\ U(s)}^0 = 1.190,7$  kJ/mol [2]

$b_{ch\ F_2(g)}^0 = 466,3$  kJ/mol [2]

Portanto,

$$b_{ch\ UF_6(s)}^0 = \Delta_f G^0 UF_6(s) + b_{ch\ U(s)}^0 + 3 b_{ch\ F_2(g)}^0$$

$$b_{ch\ UF_6(s)}^0 = 518,5 \text{ kJ/mol, ou, } 2.178,3 \text{ kJ/kg U.}$$

#### 4.6 INSUMOS PARA A ETAPA DE PURIFICAÇÃO

Na tabela 4.6 são apresentadas as exergias, em kJ por kg de urânio, dos insumos utilizados na etapa de purificação.

INSUMO	FÓRMULA QUÍMICA	ESTADO	M	INSUMO		EXERGIA	
				[kg/kgU]	[mol/kgU]	[kJ/mol]	[kJ/kgU]
Ácido Nítrico 14,8 M	HNO <sub>3</sub>	l	63,0129	1,045	16,576	30,9	512,2
Amônia	NH <sub>3</sub>	g	17,0305	0,22	12,9	337,9	4.359
Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	s	105,9891	0,028	0,264	41,5	10,96
Nitrato de amônia	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	s	80,04348	0,011	0,137	294,8	40,39
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	s	142,041	0,2	1,408	21,4	30,13
Hidróxido de sódio	NaOH	s	39,9972	0,12	3,0	74,9	224,7
Água	H <sub>2</sub> O	l	18,01534	22,0	1221,2	0,9	1.099
Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	l	170,34102	0,0474	0,279	8.029,4	2.240
Terra de infusórios	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	s	277,134	0,021	0,076	61,3	4,65
Óleo Diesel	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	l	226,44938	0,323	1,426	10.639,7	15.172
Energia Elétrica							13.032

Tabela 4.6 Exergia dos insumos na etapa de purificação

#### **4.7 EXERGIA DOS INSUMOS PARA A CONVERSÃO DO DUA A UF<sub>6</sub>**

A tabela 4.7 apresenta a exergia dos insumos utilizados para a conversão do diuranato de amônia já purificado em UF<sub>6</sub>.

INSUMO	FÓRMULA QUÍMICA	ESTADO	M	INSUMO		EXERGIA	
				[kg/kgU]	[mol/kgU]	[kJ/mol]	[kJ/kgU]
Amônia	NH <sub>3</sub>	g	17,0305	0,055	3,23	337,9	1.091,4
Fluoridreto	HF	g	20,0064	0,370	18,49	80,0	1.479,2
Flúor	F <sub>2</sub>	g	37,9968	0,176	4,63	466,3	2.159,9
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	g	28,0134	0,250	8,92	0,72	6,4
Energia Elétrica							46.341

Tabela 4.7 Exergia dos insumos para a conversão do DUA em UF<sub>6</sub>

## 5. ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os dados apresentados nas tabelas 4.6 e 4.7 mostram o investimento em exergia nas etapas de purificação do concentrado de urânio e de conversão do diuranato de amônia a  $UF_6$ . O montante de exergia nos insumos dos processos é da ordem de  $87.800 \text{ kJ / kg U}$ , as duas etapas contribuindo com valores aproximadamente iguais ( 42 % na purificação e 58 % na conversão do diuranato de amônia a  $UF_6$ ).

Embora não se disponha dos dados relativos à etapa de mineração, a expectativa é por investimento exergético da mesma ordem de grandeza. [3],[4]

Assim, a eficiência exergética, que não pode ser calculada sem o dado faltante, que reportaria a exergia de entrada, será forçosamente muito baixa, em face da exergia química padrão ( $518,5 \text{ kJ / mol}$ ) do hexafluoreto de urânio, o que corresponde a  $2.178,3 \text{ kJ / kg U}$ .

Parece claro que existe uma linha de separação entre a forma de se aplicar a análise ao conjunto de compostos do urânio que não podem ser usados como combustível no reator e os que são apropriados para a irradiação. Para os primeiros, a energia interna refere-se à forma química em que as interações envolvem quantidades de energia de alguns keV por molécula; para os outros (  $UO_2$  ,  $U_{\text{metálico}}$  , etc), as interações envolvem quantidades de energia de centenas de MeV (  $200 \text{ MeV / fissão}$ ). Portanto o cálculo da exergia associada a um dado composto de urânio deve considerar a mencionada linha de separação, as etapas a montante sendo consideradas como de investimento exergético a ser recuperado a jusante.

Para ilustrar a questão da linha divisória na análise exergética do ciclo do combustível, considera-se o desempenho de um reator a  $D_2O - U$  natural, tipo Candu, que atinge a queima de  $8.000 \text{ MWd / t U}$  [14]. Esta quantidade de energia equivale a  $6,9 \times 10^8 \text{ kJ / kg}$  de urânio, ou seja milhares de vezes o investimento exergético apurado nas duas etapas do ciclo avaliadas nesta dissertação. Considerando as irreversibilidades envolvidas na transferência de calor do combustível nuclear, na circulação do fluido refrigerante do reator



e na geração de vapor , no reator tipo Candu, Szargut avalia a eficiência exergética em cerca de 47%. Portanto, se considerarmos o reator como uma fonte de calor com a densidade de entalpia de  $6,9 \times 10^8$  kJ / kg U, o trabalho líquido que se pode extrair dele é da ordem de  $3,2 \times 10^8$  kJ / kg U, que é ainda muito superior ao investimento exergético calculado neste trabalho.

Assim, a análise exergética só terá um resultado mais preciso quando aplicada a todo o ciclo do combustível nuclear, sendo este trabalho uma contribuição para a avaliação do termo da análise relativa à etapa descrita de obtenção do UF<sub>6</sub>.

## 6. BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS

- [1] BRZUSTOWSKI, T. A., GOLEM, P. J.. Second-law analysis of energy processes - Part I: Exergy- An Introduction. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*, v. 4, n. 4, p. 209-218, 1976-77.
- [2] SZARGUT, J., MORRIS, D. R., STEWARD, F. R.. *Exergy analysis of thermal, chemical and metalurgical processes*. New York, NY: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.
- [3] DAVID, Euler Matos. *Estudo do balanço energético no ciclo do urânio combustível e no programa nuclear brasileiro*. Belo Horizonte, 1982. Dissertação ( Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Escola de Engenharia da UFMG, 1982.
- [4] DUFLOTH, Simone Cristina. *Estudo da construção de uma usina hidrelétrica de grande porte - Análise dos aspectos energéticos - Usina Hidrelétrica de Nova Ponte*. Belo Horizonte, 1993. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) Escola de Engenharia, UFMG, 1993.
- [5] LAMARSH, J.R.. *Introduction to nuclear engineering*. New York, NY: Addison-Wesley, 1975.
- [6] VAN WILLEN, G.J., SONNTAG, R.E.. *Fundamentos da termodinâmica clássica*, 2. Ed, São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1976.
- [7] LEE, J.F., SEARS, F.N.. *Termodinâmica*. Tradução por Borisas Cimbleis. São Paulo, SP: Ao Livro Técnico, Editora da USP, 1969. Tradução de: Thermodynamics.

- [8] GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran. 8. Aufl. Berlin: Springer, 1980. cap 5.1.5.
- [9] HARRINGTON, C. D., RUEHLE, A. E. Chemistry of uranium processing. In: \_\_. *Uranium production technology*. Princeton: Van Nostrand, 1959. p. 12-124.
- [10] KATZ, J., RABINOVICH, E.. *The chemistry of uranium*. New York, NY: McGraw-Hill, 1951.
- [11] KNOCHE, K.F., FUNK, J.E.. Entropie-Produktion, Wirkungsgrad und Wirtschaftlichkeit der thermochemischen Erzeugung synthetischer Brennstoffe. *Brennst.-Waerme-Kraft*, v.29, p.23-27, 1977.
- [12] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Net energy analysis of different electricity generation systems*. Vienna: 1994. (IAEA TECDOC753)
- [13] ROTTY, R.M. et al. *Net energy from nuclear power plant*. Oak Ridge: Institut for Energy Analysis, 1975.(IEA 75.3)
- [14] SIEGEL, K.. Exergie-Analyse heterogener Leistungsreaktoren. *Brennst.-Waerme-Kraft*, v. 22, n. 9, p. 434-440, 1970.
- [15] BENEDICT, M., PIGFORD, T. H., LEVI, H. W.. *Nuclear chemical engineering*. 2. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1981, p.266-274.
- [16] COCHRAN, R. G., TSOULFANDIS, N.. *The nuclear fuel cycle: analysis and management*. La Grange Park: American Nuclear Society, 1990. p. 53-57.
- [17] URANIUM conversion. *Atomic Energy*, July-Oct, p.32-34, 1983.

- [18] THE URANIUM INSTITUTE. *The global uranium market; supply and demand 1992-2010*. London: 1994. p. 37.
- [19] FRANÇA Jr, J. M.. *Usina piloto de purificação de urânio pelo processo de colunas pulsadas em operação no Instituto de Energia Atômica*. São Paulo, SP: Instituto de Energia Atômica, 1972. (IEA-277)
- [20] RIBAS, A.G.S, ABRÃO, A.. *Preparação de  $UO_2$  apropriado para obtenção de  $UF_4$* . São Paulo, SP: Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-318)
- [21] CUSSIOL Fo., Adelino. *Tecnologia para a preparação de tetrafluoreto de urânio*. Fluoridretação de  $UO_2$  obtido a partir de diuranato de amônio. São Paulo, SP, 1974. Dissertação ( Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da USP, 1974.
- [22] FRANÇA Jr., J.M.. *Unidade piloto de tetrafluoreto de urânio pelo processo de leito móvel em operação no IEA*. São Paulo, SP: Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-381)
- [23] BACHER, W., JACOB, E.. Hexafluoreto de urânio - a química e a tecnologia de um material básico do ciclo nuclear. *Chemiquer Zeitung*, v. 106, n. 3, 1982.
- [24] BACHER, W., JACOB, E..  $UF_6$  - Its chemistry related to its major applications - *Handbook of the Actinides*, 1985.
- [25] FERRAZ, C. P. *Geologia e Metalurgia*, n. 32, p. 153-155, 1971.
- [26] DeWITT, R.. *Uranium hexafluoride: a survey of the physico-chemical properties*. Portsmouth: Goodyear Atomic Corporation, 1960.(GAT-280)

## ANEXO I

## ANÁLISE EXERGÉTICA DE UMA USINA DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA

Na referência [2] é apresentado um balanço de exergia de uma usina de amônia com produção de 1000 t por dia. A figura apresenta o fluxograma do processo e a tabela apresenta os parâmetros em pontos específicos da instalação. Os fluxos de entalpia foram calculados usando as entalpias de depreciação. Assim a entalpia da água líquida é negativa e a energia química do combustível e do gás de processo é expressa pelo valor calorífico líquido. Também a entalpia do vapor foi calculada do estado vapor, como nível de referência para a entalpia de depreciação. De modo similar, as entalpias e exergias físicas da amônia foram calculadas a partir do estado gasoso padrão, pois, para o cálculo das entalpias e exergias químicas, foram usadas a exergia e a entalpia de depreciação da amônia gasosa. Todas as misturas gasosas foram tratadas como soluções ideais por estarem à pressão padrão. No cálculo da entalpia e exergia físicas foi considerada a influência da alta pressão.

O balanço de energia permitiu o cálculo de algumas vazões ou taxas de perda de calor. Foi usado o método de parâmetros reduzidos para calcular as correções de entalpia e entropia resultantes da alta pressão. Foram adotados parâmetros ambientais padrões. Para o cálculo das perdas de exergia internas foram usados os fluxos de exergia citados na tabela.

A amônia formada no reator de síntese de alta pressão é removida por refrigeração. O gás restante é reciclado. O calor rejeitado no trocador EX6 é utilizado para o pré-aquecimento da água de alimentação do gerador de vapor WB. A potência elétrica empregada é 39,94 MW.

A eficiência exergética do processo é negativa, pois a exergia do produto útil, a amônia, é menor que a exergia das matérias primas, metano e água de processo. O grau de perfeição pode ser expresso como:

$$\eta_P = \frac{\dot{B}_{11} + \dot{B}_{12}}{\dot{B}_1 + \dot{B}_4 + \dot{B}_3 + N_{el}} = \frac{233,61 + 2,75}{97,30 + 282,76 + 1,22 + 39,94} = 0,5611 = 56,11\%$$

O consumo cumulativo de exergia CCEx relativo a 1 mol de  $\text{NH}_3$  pode ser calculado usando, para o grau de perfeição cumulativo, os valores de 87,5% para o metano, 35% para o vapor de água e 24% para a eletricidade.

$$r_{11} = \frac{1}{680} \left( \frac{\dot{B}_1 + \dot{B}_4}{0,875} - \frac{\dot{B}_{12}}{0,35} + \frac{N_{el}}{0,24} + \dot{B}_3 \right) = \frac{1}{680} \left( \frac{380,06}{0,875} - \frac{2,75}{0,35} + \frac{39,94}{0,24} + 1,22 \right) = 0,8737 \text{ MJ / mol}$$

O grau de perfeição cumulativo para a amônia gasosa é,

$$\eta_r = \frac{337,9}{873,7} = 0,3867 = 38,67 \%$$

Para a amônia líquida, o valor do GPC é ligeiramente maior,

$$\eta_r = \frac{233,61}{0,68 \times 873,7} = 0,3932 = 39,32 \%$$

As principais perdas de exergia aparecem na câmara de combustão REF1 e no gerador de vapor WB. Também é relativamente grande a exergia do gás de purga., que poderia ser usado como combustível. As perdas de exergia em REF2 e no reator que sintetiza a amônia a alta pressão são relativamente pequenas. Segundo Szargut, é muito difícil reduzir as perdas de exergia decorrentes de processos de combustão.

Posição	Temp	Pressão	Vazões			Soma	Potência Energética	Potência Exergética
			CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>			
	[K]	[MPa]	[mol/s]	[mol/s]	[mol/s]	[mol/s]	[MW]	[MW]
1	298	0,11	117			117	93,87	97,30
3	298	3,2		1358		1358	-59,77	1,22
4	298	0,1				340	272,80	282,76
11	277	23			680	680	214,04	233,61
12	823	3,2		107		107	1,95	2,75

Tabela I.1 - Potências energéticas e exergéticas em pontos da usina de amônia

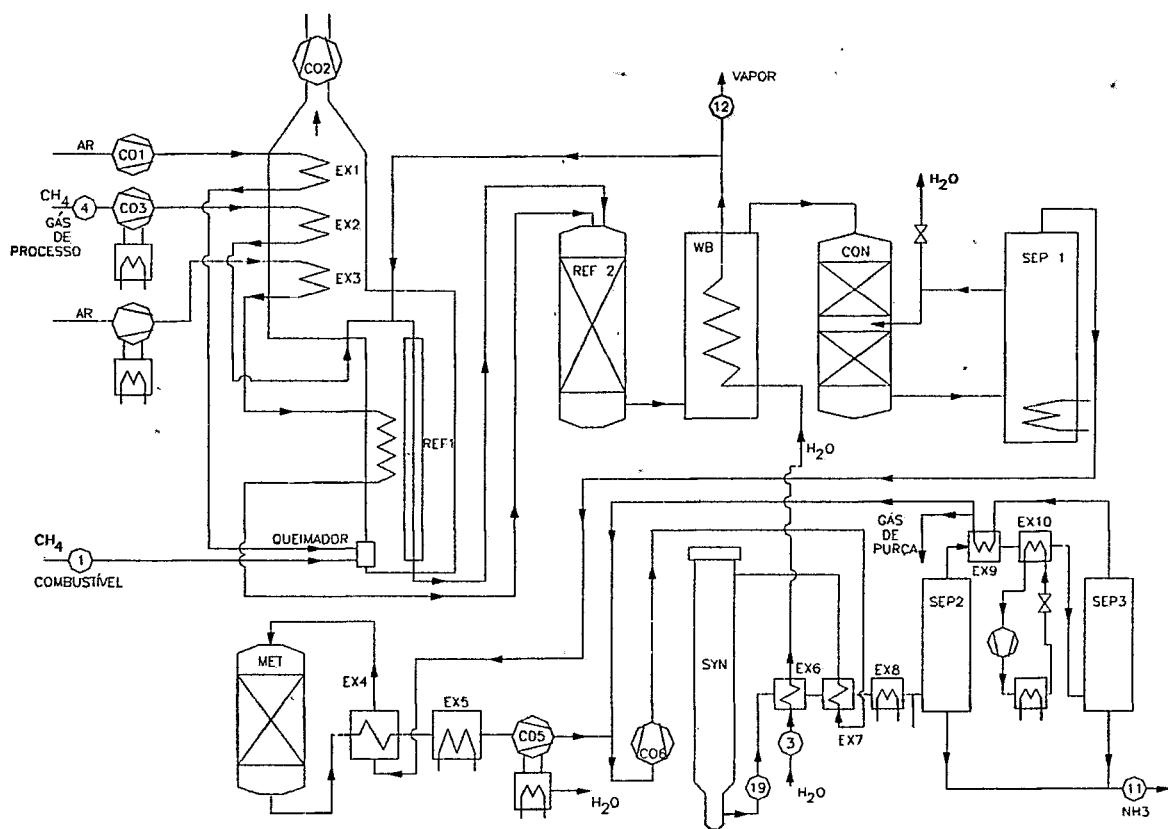


Figura I.1 Usina de produção de amônia

## ANEXO II

## USINA DE ÁCIDO NÍTRICO

Uma análise exérgica de uma usina de ácido nítrico com produção de 100 t/dia é apresentada por Szargut [2], utilizando o esquema apresentado na figura. A tabela apresenta os parâmetros e as vazões mássicas calculadas, sendo que os fluxos de entalpia foram calculados utilizando a entalpia de depreciação. Conseqüentemente as entalpias da água líquida e da solução líquida de ácido nítrico são negativas. A potência elétrica para os compressores soma 0,925 MW. Para o processo de produção de vapor, foram consideradas somente a entalpia e a exergia físicas, relativas ao estado líquido a 298 K. Os balanços de energia permitiram o cálculo de algumas temperaturas ou taxas de perda de calor, tendo sido adotados parâmetros ambientais padrões. As exergias químicas de todas as misturas gasosas foram calculadas pelas equações 1.5.

O cálculo da exergia e da entalpia química da solução líquida de água e ácido nítrico considera a entalpia e a energia livre de formação da solução. Para a composição de 67 % de HNO<sub>3</sub>, a entalpia de formação da solução de H<sub>2</sub>O e HNO<sub>3</sub> é 43,17 kJ/mol HNO<sub>3</sub>(endotérmica) e a energia livre de formação da solução é -14,15 kJ/mol de HNO<sub>3</sub> (a formação isotérmica da solução é irreversível). As vazões de exergia citadas na tabela foram usadas para calcular as taxas de perda de exergia.

A amônia é utilizada simultaneamente como matéria prima e portadora de energia para o processo e, assim, é impossível calcular a eficiência exérgica. O grau de perfeição pode ser expresso como:

$$\eta_p = \frac{\dot{B}_5 + \Delta \dot{B}_{7-10}}{\dot{B}_1 + \dot{B}_4 + N_{el}} = \frac{0,568 + 1,697}{6,488 + 0,008 + 0,925} = 0,305 = 30,5\%$$

O consumo cumulativo de exergia CCEx para a produção da solução de HNO<sub>3</sub>, relativo a 1 mol de HNO<sub>3</sub>, pode ser calculado utilizando-se, para o grau de perfeição cumulativo da amônia, 45%, do vapor de água, 35%, e da eletricidade, 24%.



$$r = \frac{1}{18,37} \left( \frac{\dot{B}_1}{0,45} + \dot{B}_4 + \frac{N_{el}}{0,24} - \frac{\Delta \dot{B}_{7-10}}{0,35} \right)$$

$$r = \frac{1}{18,37} \left( \frac{6,488}{0,45} + 0,008 + \frac{0,925}{0,24} - \frac{1,697}{0,35} \right) = 0,731 \text{ MJ / mol HNO}_3$$

A exergia química padrão do  $\text{HNO}_3$  diluído é

$$b_s = \frac{0,568}{18,37} = 0,0309 \text{ MJ / mol HNO}_3$$

Portanto, o grau de perfeição cumulativo GPC para a produção de ácido nítrico diluído é

$$\eta_r = \frac{0,0309}{0,731} = 0,0423 = 4,23\%$$

As principais perdas de exergia aparecem no conversor e estão associadas com a combustão da amônia (31,25 %). Também são relativamente grandes as perdas associadas com a produção de vapor (12,44 %) e com o processo de absorção (14,02 %). As perdas de exergia associadas com a produção de vapor podem ser reduzidas pela elevação dos parâmetros do vapor produzido. As perdas de exergia no conversor não podem ser reduzidas, pois uma elevação na temperatura de combustão ( pelo pré-aquecimento de ar adicional) resultaria em um decréscimo da concentração de NO nos gases de combustão.

POS	TEMP [K]	PRESSÃO [MPa]	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	SOMA [mol/s]	POTÊNCIA ENERGÉTICA [MW]	POTÊNCIA EXERGÉTICA [MW]
1	298	0,101			19,2				19,20	6,079	6,488
2	298	0,101	108,11	28,74			2,94		139,79	0	0
3	298	0,101	49,00	13,02			1,33		63,35	0	0
4	298	0,101					9,295		9,295	-0,409	0,008
5	298	0,5					31,64	18,37	50,01	-1,506	0,568
6	292	0,101	157,43	4,30		0,19	1,54		163,46	-0,012	0,083
7	298	4,5					78,525		78,525	0,006	0,006
8	417	4,45					78,525		78,525	0,569	0,081
9	498	4,40					78,525		78,525	1,093	0,169
10	673	4,2					78,525		78,525	4,389	1,703

Tabela II.1 Potências energéticas e exergeticas em diversos pontos da usina de ácido nítrico

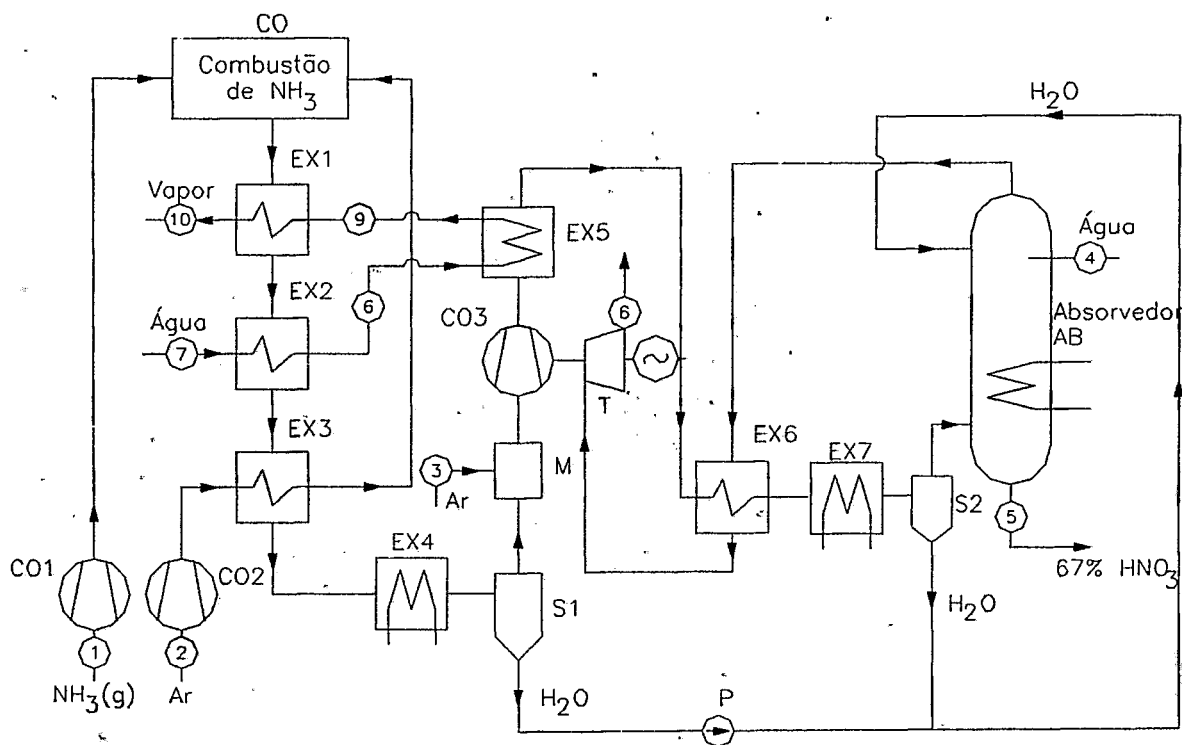


Figura II.2 Usina de ácido nítrico