

# OBTENÇÃO DE TETREFLUORETO DE URÂNIO POR REDUÇÃO ELETROLÍTICA

FÁTIMA MARIA SEQUEIRA DE CARVALHO  
JAMIL MAHMOUD SAID AYOUB  
WAGNER DOS SANTOS OLIVEIRA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - IPEN-CNEN/SP

## RESUMO

A atual pesquisa visa um método de obtenção de UF<sub>4</sub> por meio de redução eletrolítica, que seja economicamente viável. Neste trabalho apresenta-se um estudo da formação deste composto, a partir do hexafluoreto de urânio empobrecido em <sup>235</sup>U, que possua características compatíveis com o material obtido por métodos convencionais a ser utilizado na produção de urânio metálico.

## INTRODUÇÃO

Após a etapa de enriquecimento do urânio, a fração do UF<sub>6</sub> empobrecida em <sup>235</sup>U deve ser convertida em produtos reutilizáveis no ciclo do combustível nuclear. Encontram-se na literatura alguns métodos de redução de UF<sub>6</sub> a UF<sub>4</sub> ou a urânio metálico que, embora possuam a vantagem de produzir grande quantidade do material, apresentam alguns inconvenientes. Na redução direta de UF<sub>6</sub> a urânio metálico [1], o sistema de dosagem do sódio usado como redutor e um forno de indução, encarecem demasiadamente a instalação. Na reversão de UF<sub>6</sub> a UF<sub>4</sub> pelo processo "parede fria" [2,3] é necessária a adição de flúor junto com o UF<sub>6</sub>, com o propósito de utilizar a reação altamente exotérmica entre o flúor e o hidrogênio, dois reagentes de alto custo e que apresentam risco à operação. Quando se usa o processo "parede quente" [4,5], é necessário o uso de catalisador, que contamina o produto final, sendo ainda necessário um extremo cuidado em relação às obstruções que ocorrem no sistema, causadas pela formação de produtos intermédios.

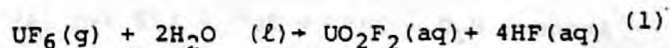
O objetivo desta pesquisa é estudar e desenvolver um método alternativo de preparação de UF<sub>4</sub>, por redução eletrolítica de uma solução de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, proveniente da hidrólise do UF<sub>6</sub> gasoso. Os trabalhos encontrados na literatura, relacionados com a redução eletrolítica do urânio, têm-se voltado à obtenção de UF<sub>4</sub> a partir do concentrado, para a produção de UF<sub>6</sub>. Cita-se a obtenção deste composto por redução, com catodo de mercúrio, de solução de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> em presença de HF em temperaturas inferiores a 35°C [6] e a 100°C [7]. O processo Fluxex [8] dedica especial atenção à formação do fluoreto duplo de amônio e urânio, partindo do nitrato de urânio, na presença de HF e NH<sub>4</sub>F. O sal duplo pode ser facilmente decomposto a UF<sub>4</sub> e posteriormente convertido a UF<sub>6</sub> ou ao metal. No processo EXCER [9] as etapas básicas são a purificação por troca iônica, precipitação do UF<sub>4</sub> hidratado, após a redução eletrolítica dos íons uranilos a uranosos e a desidratação do sal verde. A extração com solvente é eliminada completamente no processo e a etapa de redução eletrolítica prevê uma purificação suplementar enquanto converte o urânio à forma desejada. O processo SIMO [10] baseia-se essencialmente na desnitração do nitrato de urânio, na conversão a sulfato de urânio e redução eletrolítica a sulfato urano-

so. Este último reage, separadamente, com HF para a formação do UF<sub>4</sub>. A eletrólise em meio sulfúrico e posterior precipitação com HF foi também estudada a várias temperaturas [11]. Alguns autores incorporam o HF juntamente com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para evitar que no sistema sulfato puro ocorra a precipitação de U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, relativamente insolúvel [12]. Na publicação da JEN [13], encontram-se estudos sobre eletrodos e eletrólitos a serem usados na redução do U(VI) a U(IV), assim como as condições de precipitação.

Nesta primeira etapa deste trabalho, em que se faz a redução de íons uranilo provenientes de UF<sub>6</sub> empobrecido, foram estudados vários eletrólitos com a finalidade de se encontrar aquele que resultaria num melhor processo eletrolítico

## PARTE EXPERIMENTAL

Obtenção do UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Um cilindro do tipo 5A, contendo UF<sub>6</sub>, é aquecido a 80°C. O UF<sub>6</sub> gasoso é levado, então, com o auxílio de uma linha de vácuo, a um reator de polietileno contendo água, cuja temperatura deve estar sempre abaixo da temperatura de sublimação do UF<sub>6</sub> (56,5°C). A equação que descreve a hidrólise é:



O UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> assim obtido é analisado e utilizado no processo de redução eletrolítica.

Aparelhagem. Como célula eletrolítica utilizou-se em recipiente de PVC com capacidade de 2 litros, fechado com tampa do mesmo material contendo três orifícios, sendo dois deles para a introdução dos eletrodos e um para a saída de vapores e reposição do eletrólito. Usaram-se eletrodos de platina, tanto para anodo como para catodo. Uma fonte estabilizada modelo TCA da Tectrol, com fundo de escala de 50A X 60V foi usada para a geração de corrente. Para a agitação da solução utilizou-se um agitador magnético

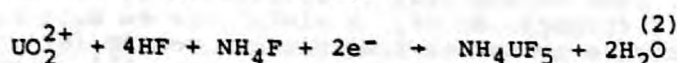
Solução de Eletrólise. Prepararam-se soluções com 200mL da solução de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, contendo 150g U/L, levando-se a volume de 1.000mL com o eletrólito escolhido. A solução foi eletrolizada com uma densidade de corrente de 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

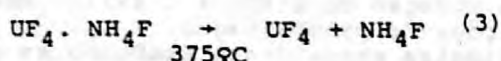
**Eletrólitos.** Utilizaram-se varios eletrólitos cujo comportamento será descrito a seguir:

**NaF:** - À solução de  $UO_2F_2$  adicionou-se uma solução aquosa de NaF 0,75M, mantendo-se o pH em torno de 3, pela adição de ácido fluorídrico. Eletrolisou-se. O precipitado obtido apresentou-se cinza esverdeado, sendo o rendimento da reação próximo a 100%. A presença do cation  $Na^+$  não interferiu na eletrólise, manifestando-se na precipitação, uma vez que, ao invés de se formar o  $UF_4$ , formou-se um fluoreto duplo de urânio e sódio ( $NaUF_5$ ) detectado por análise de Difração de R-X.

**$NH_4F$ :** Preparou-se uma solução 1M de  $NH_4F$ , adicionou-se ao recipiente já contendo o  $UO_2F_2$ , mantendo-se o pH em torno de 3 com solução de ácido fluorídrico. Eletrolisou-se. O rendimento do composto formado chegou a atingir 90%, formando-se, também neste caso, um sal duplo. A reação é baseada na seguinte equação :



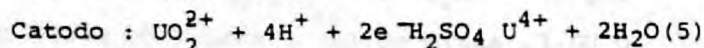
Segundo a literatura [14] este sal pode ser decomposto facilmente a  $UF_4$ , sob vácuo a temperatura de 375-400°C, segundo a reação representada pela equação (3).



**HF :** Adicionou-se uma solução de HF 50% v/v à solução de  $UO_2F_2$  a ser eletrolisado. Formou-se o sal verde de  $UF_4$ . Devido à baixa eficiência do HF como eletrólito, seu uso foi descartado.

**$H_2SO_4 + HF$  :** Preparou-se a solução de  $UO_2F_2$  e adicionou-se  $H_2SO_4$  ficando a solução final 0,5M neste ácido. O HF foi adicionado na proporção de 50% v/v em relação ao  $UO_2F_2$ . Houve pouca significância na precipitação do  $UF_4$ .

**$H_2SO_4$  :** Na presença de  $H_2SO_4$  0,5M, ocorre na célula eletrolítica a redução do urânio segundo a equação :



A precipitação do  $UF_4$  se faz, após a eletrólise com solução de HF, a quente (aproximadamente 95°C).



A temperatura foi importante para o rendimento da reação, para facilitar a operação de sedimentação e filtração do precipitado. Utilizou-se um ligeiro excesso de HF, cerca de 10%, além da quantidade estequiométrica. A precipitação foi efetuada com agitação constante da solução no reator.

Os produtos obtidos na eletrólise com os diferentes eletrólitos foram, em todos os casos, decantados e filtrados sob vácuo sobre tela de polyester. Fez-se a lavagem de cada um deles com água fria. Os precipitados foram secados em estufa elétrica à temperatura de 120 - 130°C.

O IPEN tem procurado desenvolver um conjunto de estudos relacionados com a obtenção de  $UF_4$  a partir de  $UF_6$  empobrecido. O método da redução eletrolítica apresenta a vantagem de não necessitar altas temperaturas, podendo a reação ser feita em recipientes de PVC. Este material evita a presença de impurezas advindas da corrosão de materiais estruturais usados em outros processos de redução, além de ser isolante elétrico.

Nos processos que empregam o  $UO_2F_2$  com um eletrólito em que o urânio tetravalente é precipitado "in situ", impede-se que se chegue ao equilíbrio do sistema  $U(VI) \rightleftharpoons U(IV)$  aumentando por tanto, o rendimento. A formação de um fluoreto duplo de urânio e sódio ou urânio e amônio, pode apresentar dificuldades na operação posterior de magnesioterapia, embora o sal duplo de urânio e amônio seja relativamente de fácil decomposição.

Por outro lado, a redução do urânio hexavalente em meio sulfúrico, com posterior precipitação com solução de HF, tem-se mostrado eficiente, com um tempo de redução menor que com os outros eletrólitos. Neste caso deve-se precipitar o  $UF_4$  apenas com ligeiro excesso de HF além do estequiométrico, pois existe o problema da eliminação deste ácido para a recuperação das águas-mães.

Dentre os eletrólitos usados, a preferência tem recaído, igualmente, no fluoreto de amônio e na redução com ácido sulfúrico, seguida da precipitação com HF.

A secagem do  $UF_4$  não apresentou problema, realizando-se a 120-130°C em estufa de laboratório com circulação de ar. Não são convenientes temperaturas superiores, pois se formaria uma quantidade considerável de fluoreto de urânio pela oxidação do urânio tetravalente.

Para o estudo de um processo eletrolítico adequado leva-se em conta aspectos que estão associados entre si, como ensaio dos materiais, estudo do eletrólito, determinação do valor ótimo da densidade de corrente, estudo de pH e temperatura, além da geometria da célula.

Continuam, no momento, os estudos de outros eletrólitos e materiais para os eletrodos, para que o emprego em instalações industriais não onerem excessivamente o custo desta variante de redução do U(VI), descartando-a de sua possível competição.

Deverão ser estudadas as distintas variáveis que intervêm no processo e os inconvenientes que apresentem quanto às operações básicas, para que se possa extrapolar o método a uma escala de planta piloto.

## REFERÊNCIAS

- [1] C.D. Scott " Direct Reduction of Uranium Hexafluoride to Uranium Metal by Sodium (DRUHM PROCESS)" - ORNL - 3012, May 1951.
- [2] S.H. Smiley et al., " Development of the continuous method for the Reduction of Uranium Hexafluoride with hydrogen-Process Development. Cold wall Reactor", USAEC Report K-1248, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, May 22, 1956.
- [3] R.H. Nimmo et al., " Development of the continuous method of Uranium Hexafluoride with hydrogen summary Report K-1249, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, May 22, 1956



- 4] A. Level et. J. Vallance " Procédé de Réduction de L'Hexafluorure D'Uranium et produit Obtenu ", French Pat. 1.394.917.
- 5] J. Berthot; B. Cochet-Muchy, P. Plurien, " Procédé de Réduction De L'Hexafluorure D'Uranium en Tétrafluorure D'Uranium et produit Obtenu Par Ce Procédé ", French Pat. 1.396.388.
- 6] Allen, A.C., Anderson, R.W., Mc. Gill, R.M, Poweel, E.W." Electrochemical Preparation of Uranium Tetrafluoride. Part I. Low Temperature Cell ", U.S. Atomic Energy Commission, K-680, Nov.10, 1950.
- 7] Anderson, R.W. Allen, A.C., Powell, E.W. , Electrochemical Preparation of Uranium Tetrafluoride. Part II. High Temperature Cell", U.S. Atomic Energy Commission, K-681, Dec.22, 1950.
- 8] W.W. Schulz, E.W. Neuvar, J.L. Carroll and E.R. Burns, " Peaceful Uses of Atomic Energy ", Vol. 4, United Nations, Switzerland 1958, pp107 - 112.
- 9] F.R. Higgins, J.T. Roberts, C.W. Hancher and J.A. Marinsky, Ind. Chem., 50(3), 285 , 1958.
- 10] J. Renaud, Energ. Nucl. (Paris), 12(8) 313, 1970.
- 11] H. Eccles and J.W. Bauley, " Production of Uranium Tetrafluoride " G.B. Pat. 2.161. 464A.
- 12] S.A. Fell, Analyst, 114, 325, 1989.
- 13] M.G. Benach, F.H. Arrojo and J.L. Diego ; Energ. Nucl (Madrid), 16, 623, 1973.
- 14] W.B. Tolley, " Precipitation of Uranium Ammonium Fluoride from UNH solutions as an intermediate in the preparation of Uranium Tetrafluoride ", HW-35814, February 1, 1955.

#### SUMMARY

This research aim a method of obtention of  $UF_4$  by electrolytic reduction, with a favourable cost. This report relates to the formation of this compound, through the recovery of poor uranium hexafluoride in  $^{235}U$ , which possess compatible features with the material obtained by conventional methods that will be used in the metal production.