

## OBTENÇÃO DE TETRAFLUORETO DE URÂNIO POR REDUÇÃO ELETROLÍTICA DE SULFATO DE URANILO

Jamil Mahmoud Said Ayoub; Fátima Maria Sequeira de Carvalho;  
Helena Megumi Watanabe  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP  
Travessa R, 400 - Cidade Universitária - 05508-900 - São Paulo/SP

### RESUMO

O tetrafluoreto de urânio é utilizado como um produto intermediário no processo industrial para a preparação de hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>) e urânio metálico (U<sup>0</sup>). Neste trabalho apresenta-se um método para a obtenção de UF<sub>4</sub> por redução eletrolítica de solução de sulfato de urânio. O produto obtido com o método preconizado neste trabalho é adequado física e quimicamente para a fabricação do UF<sub>6</sub> e do U<sup>0</sup> (metal).

### INTRODUÇÃO

O tetrafluoreto de urânio (UF<sub>4</sub>) apresenta um papel relevante na tecnologia dos combustíveis nucleares. É um importante produto intermediário, do qual são produzidos urânio metálico e hexafluoreto de urânio (UF<sub>6</sub>). Em princípio, diversos outros compostos podem ser utilizados para a produção do metal e do hexafluoreto; contudo o uso de UF<sub>6</sub> é prescrito por condições tecnológicas e econômicas.

O uso direto de óxidos de urânio para a obtenção de UF<sub>6</sub>, utilizado no enriquecimento isotópico do urânio, acarreta um grande gasto de flúor elementar, o qual é evitado se o UF<sub>4</sub> for usado como intermediário. É também consideravelmente mais fácil obter urânio metálico do UF<sub>4</sub> do que dos outros óxidos, isto devido à maior reatividade de uma mistura do UF<sub>4</sub> com o agente redutor [1,2].

A maior exigência técnica é observada para o tetrafluoreto destinado à preparação do urânio metálico. Deve conter não menos que 96% de tetrafluoreto, ser praticamente livre de impurezas, ser anidro e ter densidade aparente suficientemente alta. Quando o UF<sub>4</sub> é utilizado na preparação do UF<sub>6</sub>, as especificações de pureza podem ser menos rigorosas. A própria obtenção de UF<sub>6</sub>, um produto volátil, é uma operação de purificação eficiente.

A obtenção de UF<sub>4</sub> pode ser efetuada por diversos processos que são divididos em dois grupos, ou seja, via seca e via aquosa. Os primeiros trabalhos de obtenção de UF<sub>4</sub> foram realizados por via aquosa no final do século XIX e predominaram industrialmente até meados desse século.

Com o desenvolvimento do processo por via seca, os de via úmida foram abandonadas por apresentarem dificuldades de filtração, lavagem e secagem. Embora abandonados, os processos por via aquosa nunca deixaram de ser estudados pelos pesquisadores por ser um processo simples e seguro [5].

Nos processos por via úmida, devido às baixas temperaturas envolvidas na reação, os equipamentos podem ser constituídos de plásticos (polietileno, polipropileno) ou aço carbono revestido com plástico, enquanto os processos por via seca exigem equipamentos constituídos com metais especiais (monel, inconel, níquel) para suportar altas temperaturas; o que encarece o custo de uma planta industrial.

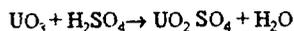
Uma das maiores vantagens do processo por via aquosa é a segurança de se usar soluções de ácido fluorídrico em vez de fluoreto de hidrogênio. A 40°C a pressão de vapor de soluções de ácido fluorídrico 20% é de 1,51 mmHg enquanto a 188°C a pressão de vapor do fluoreto de hidrogênio é de

14500 mmHg [4]. Na preparação de UF<sub>4</sub> pelo processo eletrolítico uma alternativa é a substituição dos agentes redutores, que evita a possível contaminação do produto pelo agente redutor. Além do fato de que ao lado da transformação de UO<sub>2</sub><sup>+</sup> em U<sup>4+</sup>, a redução eletrolítica promove paralelamente boa descontaminação do produto em relação aos cátions presentes como interferentes [3].

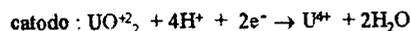
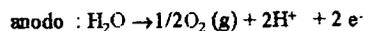
O objetivo desta pesquisa é estudar e desenvolver um método alternativo de preparação de UF<sub>4</sub> por redução eletrolítica de uma solução de sulfato de urânio e posterior precipitação com solução de ácido fluorídrico.

### PARTE EXPERIMENTAL:

**Obtenção do UF<sub>4</sub>.** Nesse processo, o eletrólito utilizado para obter o UF<sub>4</sub> é uma solução aquosa de sulfato de urânio que é obtido dissolvendo UO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



A solução de sulfato de urânio é reduzida eletroliticamente utilizando eletrodos de platina. Os ions urânio são reduzidos no cátodo e há formação de O<sub>2</sub>(g) nas proximidades do anodo:



Após a eletrólise, adiciona-se HF em excesso para garantir a precipitação total dos ions U<sup>4+</sup> formando o UF<sub>4</sub>.



O UF<sub>4</sub> obtido é decantado, filtrado a vácuo sobre tela de poliéster. É secado em estufa elétrica a temperaturas de 100°C-120°C. Não se deve usar temperaturas mais elevadas, pois há formação de uma quantidade considerável de fluoreto de urânio resultante da oxidação do urânio tetravalente.

### MATERIAIS E REAGENTES

**Equipamentos.** Para a preparação de UF<sub>4</sub> foi utilizado como célula eletrolítica, um recipiente de PVC com capacidade de 2 litros, fechado com tampa do mesmo material, contendo

três orifícios, sendo um deles para introdução dos eletrodos e um para a saída de vapores e reposição do eletrólito.

Usaram-se eletrodos de platina, tanto para o anodo como para o catodo. Uma fonte estabilizada, com fundo de escala de 50A x 60V foi utilizada para a geração de corrente. Para a agitação da solução utilizou-se um agitador magnético.

**Outros Equipamentos.** Na parte de preparação de UF<sub>4</sub> desde a obtenção do precipitado até o produto final seco, foram utilizados outros equipamentos como:

- Fumil de aço inox AISI-304L com tela de poliéster com diâmetro de 85mm.
- Kitassato com capacidade de 4L
- Balança semi-analítica, com capacidade de carga para 5kg
- Estufa, com temperatura regulável até 300°C
- Bomba de vácuo.

**Reagentes.** Na preparação de UF<sub>4</sub> utilizaram-se os seguintes:

- Trióxido de urânio, grau nuclear de procedência IPEN
- Ácido sulfúrico, grau analítico.
- Ácido fluorídrico a 45%, grau técnico.

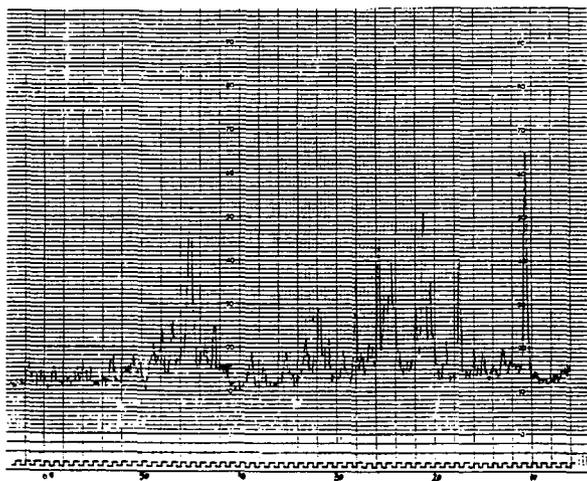
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL :

a) Análise espectrográfica de emissão utilizado na conversão DUA → UO<sub>3</sub> → UF<sub>4</sub>

	DUA	UF <sub>4</sub>
Fe	520 μg/g	390 μg/g
Cr	< 5 μg/g	< 10 μg/g
Ni	< 4 μg/g	< 10 μg/g
Mo	51 μg/g	< 5 μg/g
Al	400 μg/g	> 350 μg/g
Mn	> 100 μg/g	150 μg/g

b) Difratograma de Raio X



Radiação : CuK-alfa  
Corrente : 20 mA

Filtro : Ni  
Tensão : 40 kV

Realizaram-se vários experimentos para atingir os melhores rendimentos e condições para a obtenção de UF<sub>4</sub>.

Tomou-se o cuidado em determinar uma concentração adequada de ácido sulfúrico para impedir a precipitação de urânio-IV na forma de sulfato uranoso U(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> no decorrer da experiência; e ao mesmo tempo evitar o excesso de ácido que diminuiria o rendimento da eletrólise pela formação de H<sub>2</sub>(g) por reações secundárias.

As experiências tem apresentado resultados promissores na obtenção do UF<sub>4</sub> por via eletroquímica. O processo não requer custos elevados, o reator é feito de material plástico uma vez que as temperaturas não são elevadas.

## REFERÊNCIAS

[1] ANTONIO GUILHERME SCHWANSEE RIBAS, "Tecnologia de preparação de UO<sub>2</sub> apropriado para a conversão a UF<sub>4</sub>", 1973.

[2] A. F. CUSSIOL, "Tecnologia para a preparação de UF<sub>4</sub>. Fluoretação de UO<sub>2</sub> obtido a partir de diurato de amônio." Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Univ. de São Paulo, 1979.

[3] ALMIR AUGUSTO LARANJA "Produção de urânio IV por redução eletrolítica de sulfato de uranila", IEA, maio 1962 nº 47.

[4] AFONSO RODRIGUES DE AQUINO, "Obtenção de Tetrafluoreto de urânio por via aquosa a partir do dióxido", Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 1988.

[5] The chemistry of uranium. Part 1. The elements, its binary and related compounds. New York, Mc Graw-Hill, 1951.

[6] N.P. GALKIN, B.N. SUDARIKOV, V. D. VERYATIN, YU.D. SHISHKOV, A.A. MAIOROV "Technology of Uranium" Israel Program for Scientific Translation - Jerusalem 1966, cap XI.

## ABSTRACT

The anhydrous uranium tetrafluoride is utilized as an intermediate product in industrial process for preparing uranium hexafluoride (UF<sub>6</sub>) and uranium metal (U<sup>0</sup>). In this report is presented a method to obtain UF<sub>4</sub> by electrolytic reduction of uranyl sulphate. The product obtained by the method preconized in this report can be used chemical and physically to making UF<sub>6</sub> and U<sup>0</sup> (metal).

## RECUPERAÇÃO DE URÂNIO DAS ESCÓRIAS, PROVENIENTES DA PRODUÇÃO DO URÂNIO METÁLICO

Hélio Fernando Rodrigues Ferreto ; Adriana Ciolette;  
Comissão Nacional de Energia Nuclear- IPEN - CNEN/SP  
Travessa R, 400 - Cidade Universitária  
005508-900- São Paulo/SP

### RESUMO

Apresenta-se um procedimento para recuperação de urânio das escórias provenientes da produção do urânio metálico. O método proposto inicia-se com a dissolução do urânio em meio nítrico em um reator de pvc. Em seguida filtra-se a vácuo para a separação da solução de nitrato de urânio do fluoreto de magnésio e grafite insolúveis. O objetivo deste trabalho é estudar as condições da dissolução seletiva, da filtração e as características do urânio. Os dados deverão ser empregados na elaboração de um projeto básico de uma unidade piloto, com capacidade para recuperar 100 kg de U/hora..

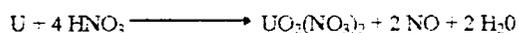
### INTRODUÇÃO

O IPEN CNEN-SP tem armazenado escórias provenientes da produção do urânio metálico pelo processo de magnesioterapia [1]. Por outro lado, a recuperação se faz necessária para eliminar os perigos derivados da possibilidade da combustão espontânea do urânio metálico e os custos da estocagem.

Realizam-se estudos de laboratório para definir condições de funcionamento mais convenientes para o processo de tratamento das escórias.

### DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Nas escórias, o urânio encontra-se principalmente na forma metálica. Faz-se a dissolução com ácido nítrico [2] para obter uma solução de nitrato de urânio. Esta dissolução ocorre segundo as reações seguintes:



A solução resultante do tratamento da escória com  $HNO_3$  é alimentada em um filtro de inox para a retirada da solução de nitrato de urânio.

A torta formada é lavada para a retirada do nitrato de urânio que ainda está retido, a água de lavagem retorna ao processo por conter uma pequena concentração de urânio e o  $HNO_3$  que não reagiu (não gerando rejeitos [3]).

A torta estéril é composta principalmente de  $MgF_2$ , podendo voltar ao processo de produção do urânio metálico.

O fluoreto presente no filtrado (cerca 2,0 g/l. de F) deve ser eliminado antes de seu envio a unidade de precipitação do ciclo do combustível, pois provoca a corrosão dos equipamentos, fabricados em aço inox 304. Atualmente isto vem sendo feito por um método já desenvolvido no IPEN.

### DADOS DO PROJETO DE BANCADA

#### Dados da escória

- Quantidade por batelada = 600 g de escória
- Composição em U = 8,70 % em peso

### Dados de Processo

- Realiza-se a dissolução a temperatura de 40 °C, controlando-se em dois pontos: um interno no reator e outro no banho de aquecimento.
- O reator possui um sistema de alimentação controlada de  $HNO_3$ , para evitar aumento de temperatura.
- O processo ocorre totalmente em meio  $HNO_3$  (concentração máxima = 2,0 M).
- O reator tem um sistema de agitação para homogeneizar a mistura, líquido e sólido, mantida a 250 rpm.
- O reator contém um sistema de coleta de gases, usado para avaliar a quantidade de gases nitrosos eliminados no processo.
- Faz-se filtração a temperatura ambiente, sob vácuo constante de 400 mmHg.
- Será processado em cada experimento a dissolução de 600g de escória.

**Projeto Conceitual.** O processo tem duas fases básicas: dissolução e filtração. Na dissolução o reator de PVC possui forma cilíndrica e contém quatro bocais no topo; no do centro coloca-se a haste do agitador para homogeneizar o sistema; os outros são para alimentação da escória e do  $HNO_3$ , para o controle da temperatura, e para a coleta de gases por motivo de segurança.

O sistema de filtração compõe de um filtro de inox com capacidade para receber todo o material, e de um kitasato, contendo uma válvula na parte inferior para retirada do filtrado, conectado a um sistema de vácuo controlado por manovacuômetro e válvula de alívio.

### Resultados

**Dissolução do Urânio.** Nesta fase do processo fez-se a dissolução em de 3, 6 e 9 horas [4], obtendo-se os seguintes rendimentos.

Dados tomados como base [5]:

Massa da escória	600 g
Concentração de $HNO_3$	cerca de 2 M
Relação Líquido/sólido	2,62 L/kg
Temperatura	± 40 °C
Rotação do agitador	250 rpm

Tabela 1 Rendimentos da dissolução

Rendimentos da dissolução nos tempos 3, 6 e 9 horas						
	E13	E23	E16	E26	E19	E29
m <sub>U inicial</sub> (g)	52,20	52,20	52,20	52,20	52,20	52,20
m <sub>U recuperado</sub> (g)	52,17	45,71	44,21	43,20	47,17	46,14
η (%)	99,94	87,50	84,69	83,72	90,37	88,38

$$\eta = \frac{m_{U \text{ recuperado}}}{m_{U \text{ inicial}}} \times 100$$

**Filtração da mistura.** Levando-se em conta os tempos de dissolução de 3, 6 e 9 horas observou-se o comportamento da filtração (tabela 2).

Dados tomados como base:

Temperatura                    t ambiente  
Vácuo                            ± 400 mmHg

Tabela 2 Volume filtrado em função do tempo

Filtração da dissolução nos tempos 3, 6 e 9 horas						
	E13	E23	E16	E26	E19	E29
V <sub>filtrado</sub> (ml)	1593	1489	1486	1469	1456	1474
t <sub>filtração</sub> (min)	110	90	80	90	80	70

## CONCLUSÃO

Os experimentos realizados no ano de 1993 provaram a viabilidade da recuperação de urânio das escórias, provenientes da produção do urânio metálico, por lixiviação nítrica (tabela 1).

Com os resultados obtidos nos experimentos não foi possível definir o melhor rendimento em função do tempo. Contudo é necessário continuar os estudos para definir o comportamento em função do tempo e outros parâmetros importantes, como temperatura de dissolução e filtração, concentração de ácido nítrico, relação líquido/sólido e a rotação do agitador.

## REFERÊNCIAS

- [1] RUI MARQUES DE LIMA, "Relatório MU - n° 04/92", CNEN-SP IPEN.
- [2] HARRINGTON, C. D. & RUEHLE, E., "Uranium Production", New Jersey, Van Nostrand 1969
- [3] SHEIDLER, T. P. ; KISPERT, R. C. ; SAMERHAND, S. A. ; LEIST, N. R. "The recovery of uranium from magnesium fluoride slag via a low temperature nitric acid leaching process" NLCO, 920 - Summary Technical Report, April - 1, 1964 pag. 63 -70.
- [4] OTERO, A. R. ; VLASECA, F. R. ; CALVO, G. M. ; MENÉNDEZ, J. M. "Disolución de uranio en escorias de calcioterma y magnesioterma", Junta de Energia Nuclear, Madrid 1976, J.E.N. 348.
- [5] OTERO, A. R. ; CALVO, G. M. ; MENÉNDEZ, J. M. "Recuperación de uranio en escorias de calcioterma y magnesioterma", Energia Nuclear, 21 (108) 268 - 279, 1977.

## ABSTRACT

The procedure is presenting for uranium recovery from slags, proceeding from the metallic uranium production, is described. The method beginning with the uranium dissolution in a nitric solution in a PVC reactor. Then the solution is filtered under vacuum for the separation of the uranyl nitrate from the insoluble the magnesium fluoride and the graphite. The objective this report of this study is the selective dissolution and filtration conditions and the uranium characteristics. Data will be employed in the elaboration of a scheme plan of a pilot unity, with capacity to recover 100 Kg U/h.