

# 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.

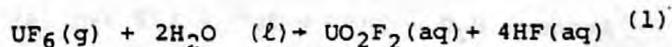
O objetivo desta pesquisa é estudar e desenvolver um método alternativo de preparação de UF<sub>4</sub>, por redução eletrolítica de uma solução de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, proveniente da hidrólise do UF<sub>6</sub> gasoso. Os trabalhos encontrados na literatura, relacionados com a redução eletrolítica 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 urânios a urânios 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 urânio 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

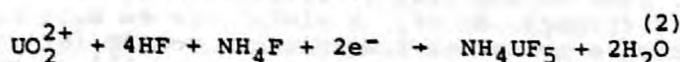
Solução de Eletrólise. Prepararam-se soluções com 200mL da solução de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, contendo 150g U/L, levando-se a volume de 1.000mL com o eletrólito escolhido. A solução foi eletrolizada com uma densidade de corrente de 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

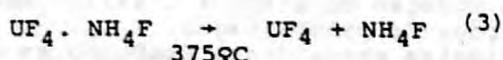
Eletrólitos. Utilizaram-se varios eletrólitos cujo comportamento será descrito a seguir:

**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 :



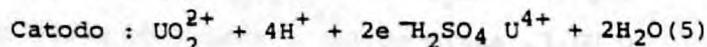
Segundo a literatura [14] este sal pode ser decomposto facilmente a  $UF_4$ , sob vácuo a temperatura de 375-400°C, segundo a reação representada pela equação (3).



**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<sub>4</sub> by electrolytic reduction, with a favourable cost. This report relates to the formation of this compound, through the recovery of poor uranium hexafluoride in 235U, which possess compatible features with the material obtained by conventional methods that will be used in the metal production.