



**A OBTENÇÃO DE  $UF_4$  POR VIA ÚMIDA E SUA  
ADAPTAÇÃO AO ESQUEMA DO IEA.**

*ALMIR AUGUSTO LARANJA*

**Publicação IEA — N.º 55**

Novembro — 1962

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SÃO PAULO — BRASIL

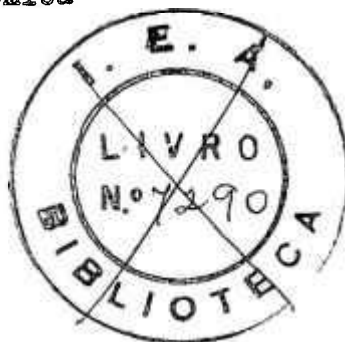
A OBTENÇÃO DE UF<sub>4</sub> POR VIA ÚMIDA E SUA ADAPTAÇÃO AO ESQUEMA DO IEA.

Almir Augusto Laranja

Divisão de Radioquímica

Instituto de Energia Atômica

São Paulo - Brasil



Publicação IEA n° 55

novembro-1962

CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS

Presidente: Prof. Athos da Silveira Ramos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: Prof. Antônio Barros de Uihôa Cintra

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

Presidente: Prof. Marcello Damy de Souza Santos

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Diretor: Prof. Luiz Cintra do Prado

Conselho Técnico Científico:

Prof. Ivo Wolff	}	pelo C.N.Pq.
Prof. Rui Ribeiro Franco		
Prof. F.J.H.Maffei	}	pela U.S.P.
Prof. J.Moura Gonçalves		

Divisões Científicas:

Física Nuclear-Chefe: Prof. M.D.Souza Santos  
Física de Reatores+Chefe: Prof. P.S.Toledo  
Radioquímica - Chefe: Prof. F.W.Lima  
Radiobiologia - Chefe: Prof. R.R.Pieroni  
Engenharia Nuclear-Chefe: Prof.L.C.Prado  
Metalurgia Nuclear-Chefe: Prof.T.D.Souza Santos  
Engenharia Química-Chefe: dr. Paulo Krumholz

I - Introdução

II- Desenvolvimento do Processo

1. Considerações gerais

2. Redução

3. Precipitação

3.1 - Mecanismo da Reação

3.2 - Influência da Temperatura

3.3 - Acidez do Meio

4. Lavagem

4.1 - Introdução

4.2 - Eliminação do sulfato

4.3 - Características das soluções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como líquido de lavagem

III- Estudo das Características do Eluído com Vistas à Obtenção de FUA.

1. Preliminares

2. Composição do fluoreto duplo

3. Composição do Eluído

IV - Características do Produto

V - Equipamento e Reagentes

VI - Conclusões

VII - Referências.

## I - Introdução.

A produção de  $UF_4$  a partir de  $UO_2^{++}$  por via úmida - redução eletrolítica seguida de precipitação com fluoreto - tem apresentado como principal problema a escolha do produto intermediário adequado, que possa assegurar a boa qualidade do tetrafluoreto a ser obtido.

A grande maioria dos experimentadores (2,4,7) tem adotado o  $UF_4 \cdot 0,75H_2O$  como forma de precipitação, contornando-se os problemas de filtração e lavagem por ajuste da temperatura da operação. Entretanto, ainda assim, a presença da água de constituição tem provocado um aumento sensível dos teores de  $F_2UO_2$  e  $UO_2$  no material desidratado (1), a ponto de torná-lo impróprio à obtenção de urânio metálico por calciotermia ou magnesiotermia. Tais problemas deram origem a outras variantes em que se utilizam, não mais tetrafluoreto hidratado, mas sim fluoretos duplos de urânio, como meio de precipitação de U(IV) (1,6). A adoção destas variantes veio solucionar os problemas da obtenção por via úmida, no que respeita à filtrabilidade e ao teor de urânio oxidado. Com efeito, os compostos do tipo  $UMeF_5$ , além de apresentarem boas características quanto à granulometria, mesmo para obtenções a frio, não apresentam água de cristalização e por consequência não promovem perda de  $UF_4$  na fase de obtenção do produto anidro. Por outro lado, a obtenção de fluoretos duplos, especialmente  $UNH_4F_5$ , tem conduzido a bons resultados, principalmente no que se refere à pureza do produto. Entretanto, a precipitação de ...  $UNaF_5$  ou  $UKF_5$  se mostra das mais problemáticas, por não assegurar suficiente descontaminação de lítio que eventualmente possa estar associado ao sódio.

Assim, nos parece acertada a adoção da variante de preci-

2.

pitação de fluoreto duplo de urânio e amônio, para a produção de  $UF_4$  no IEA, tanto mais se atentarmos para o fato de o urânio purificado já se apresentar em um sistema cujo conteúdo de amônio é suficiente àquela precipitação.

## II - Desenvolvimento do Processo.

### 1. Considerações gerais

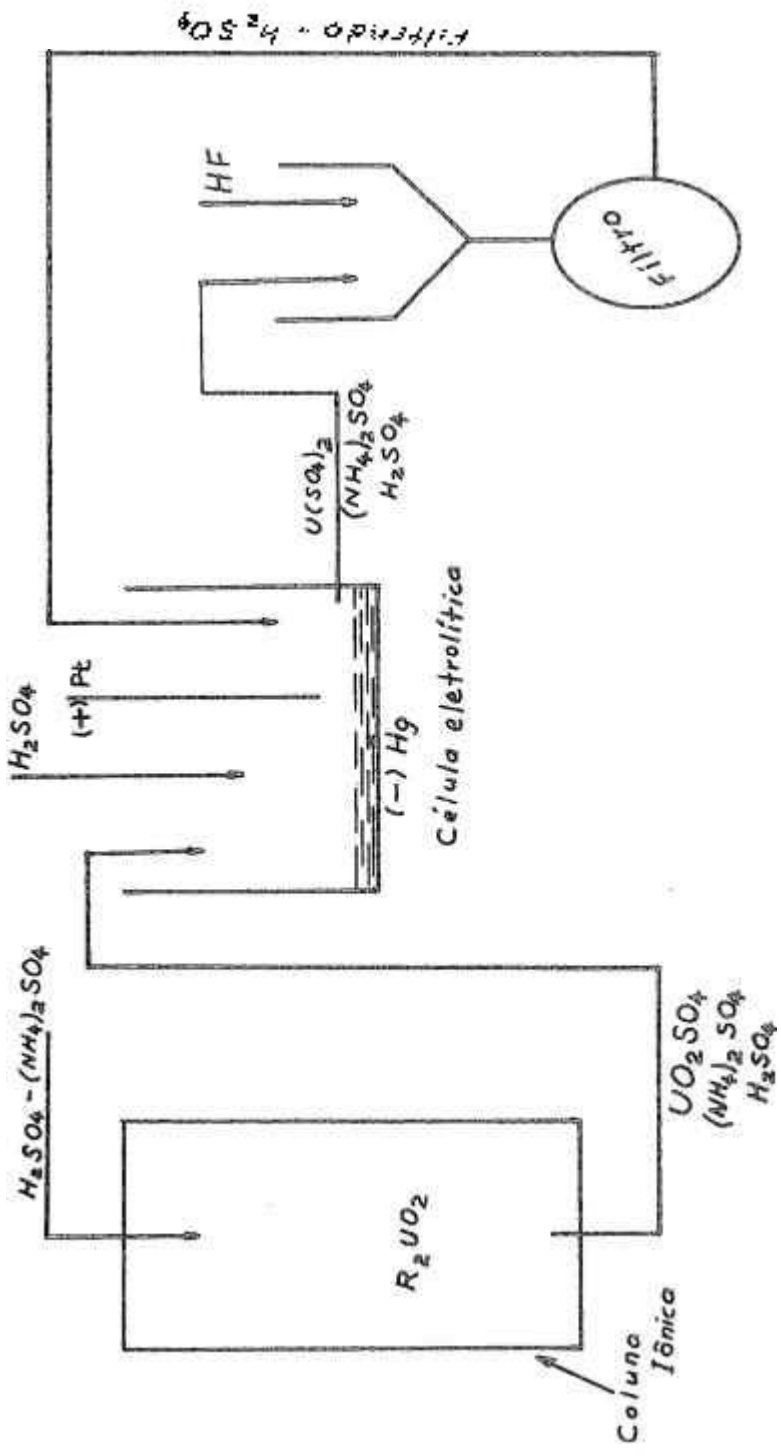
As principais fases do processo de produção de fluoreto duplo de urânio e amônio são, sem dúvida, as de redução e precipitação. Com o intuito de facilitar o ajuste das condições ideais à realização de cada uma destas fases decidimos, ao contrário do "Excer Process" clássico, levá-las a efeito separadamente. O esquema da figura 1 ilustra o andamento do processo através das fases de redução, precipitação e lavagem.

### 2. Redução

O urânio, inicialmente purificado pelo tratamento em resina iônica, se apresenta sob forma de sulfato de urânio, em presença de sulfato de amônio, e assim é levado à redução eletrolítica em catodo de mercúrio. É de se notar que a presença de sulfato de amônio não provoca modificação alguma no andamento da redução.

A fim de se obter uma eficiência de corrente da ordem de 90%, para densidade de  $1,0-1,2 \text{ A/dm}^2$ , torna-se necessário ajustar o eletrólito às condições ideais ( $20\text{g/l}$  em  $U_3O_8$  e  $\text{pH}=0,2 - 0,3$ ) (14).

Por outro lado, tais condições ainda permitem boa descontaminação de metais durante a eletrólise, além de possibilitar total precipitação de urânio (IV), por adição de ácido



ESQUEMA DO PROCESSO - FIGURA I

fluorídrico.

Além do mais, ao contrário de fluoreto e cloreto, o meio sulfúrico não causa corrosão do anodo de platina, dispensando, portanto, a proteção de membrana iônica, eis que, neste caso, no anodo ocorre apenas desprendimento de oxigênio.

Tais razões apontam o meio sulfúrico como plenamente satisfatório à continuidade do método desde a fase de eluição, até a precipitação de FUA.

### 3. Precipitação

#### 3.1 - Mecanismo da Reação

O mecanismo da precipitação dos fluoretos de urânio, a partir de soluções de  $U(SO_4)_2$  em meio sulfúrico, apresenta algumas particularidades que são de grande importância nos processos de obtenção de  $UF_4$ ,  $UNH_4F_5$ ,  $UKF_5$ , etc. porque estão ligados ao grau de complemento da reação e à possibilidade de formação de cristais mistos.

Com efeito, a adição de ion fluoreto às soluções de sulfato uranoso não dá lugar imediatamente à formação de fase sólida alguma, senão que apenas promove uma sensível mudança na coloração, que consiste na intensificação da tonalidade verde do sistema. À medida em que se aumenta a concentração do fluoreto, se intensifica gradativamente a coloração verde, transformação essa acusada pela análise comparativa dos espectros de absorção, no intervalo 560-700m $\mu$ , apresentados na figura 2.

Por outro lado, o início de formação de  $UNH_4F_5$  só se verifica quando a quantidade de fluoreto adicionada é tal que  $|F^- / U^{+4}| = 2$ , tendendo a 100% quando esta relação se aproxima



4.

de 10. Tal circunstância se prende à formação de um complexo, cuja estrutura provável, conforme adianta Katz (5) é ...

$H_2|U(SO_4)_2F_2|$  por analogia com outros compostos de urânio tetravalente, em que se apresenta com número de coordenação 6.

### 3.2 - Influência da Temperatura.

A temperatura de precipitação, para o caso do  $UNH_4F_5$  não exerce sensível influência sobre a composição do precipitado, sendo que a própria percentagem de amônio permanece da ordem de 5,6%, no intervalo de 22°C até 90°C. Para a precipitação de tetrafluoreto, a influência da temperatura se revela de grande importância uma vez que o composto se apresenta sob forma de hidrato -  $UF_4 \cdot nH_2O$  - onde  $n$  varia de 2,5 a 0,75 quando a temperatura é elevada de 22°C a 96°C.

Relativamente à morfologia do precipitado, podemos adiantar que as precipitações à temperatura ambiente dão lugar à formação de cristais com maiores dimensões que os obtidos a, aproximadamente, 80°C, apresentando porém grande teor de sulfato coprecipitado.

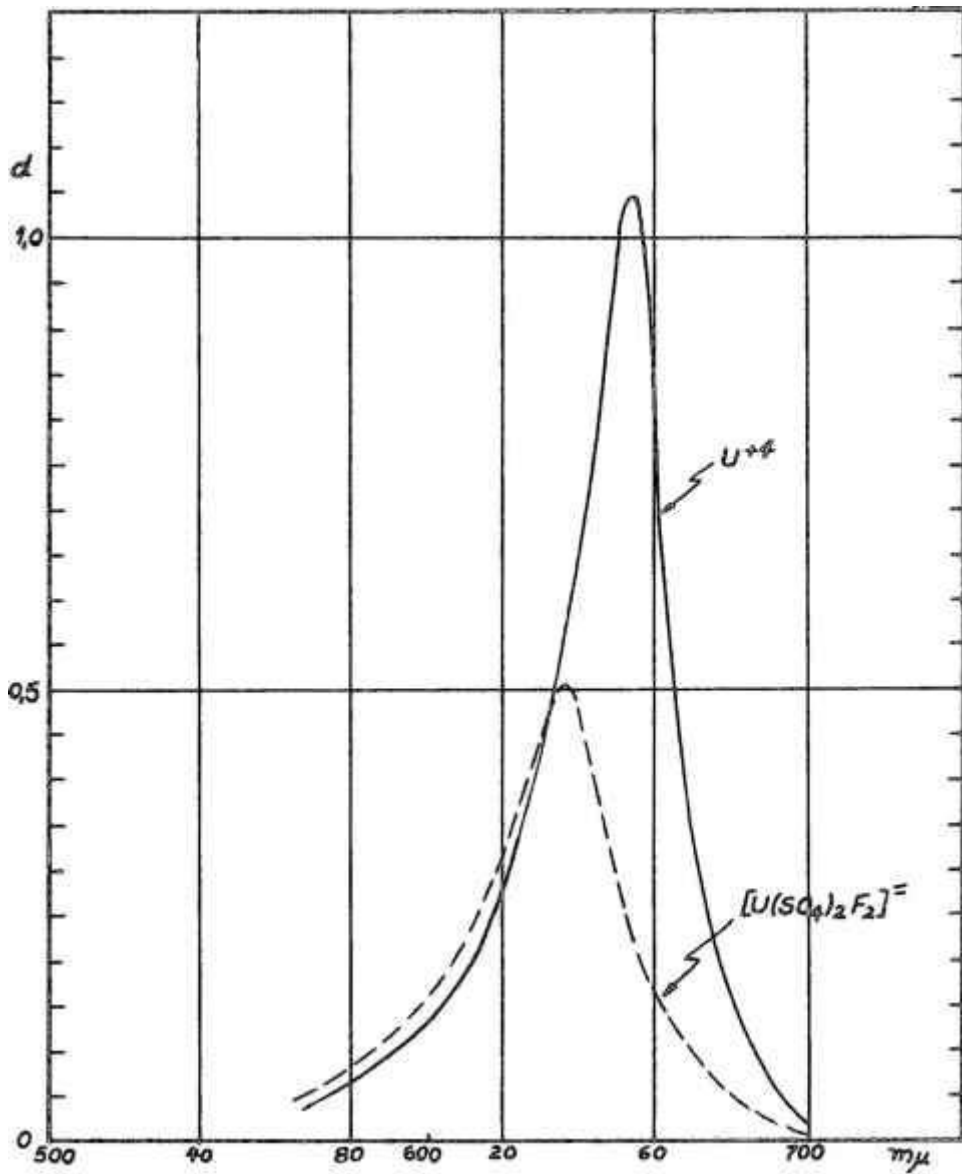
Do ponto-de-vista da operação, a elevação da temperatura dificulta o processo, além de diminuir em muito seu rendimento, por provocar desprendimento de ácido fluorídrico.

### 3.3 Acidez do Meio.

O problema da determinação das condições ótimas de pH das soluções de sulfato de urânio, com vistas à produção de fluoreto de urânio, assume maior importância dado que a acidez se faz influenciar de maneira distinta nas duas principais fases do processo, quais sejam, redução e precipitação.

FIGURA - II

Espectro de absorção de  $U^{+4}$  com e sem presença de HF



É sabido que o abaixamento do pH exerce uma influência positiva sobre a cinética da redução eletrolítica do urânio VI, razão por que muitos experimentadores operam com sistemas de concentração da ordem de um molar em ácido sulfúrico. Entretanto, relativamente à fase de precipitação, o aumento da concentração do  $H_2SO_4$  tende a prejudicar o processo, quer por provocar redissolução do material, quer por aumentar o teor de sulfato coprecipitado junto ao fluoreto. Com efeito, Batauecas Rodrigues (1) trabalhando com sistemas 0,3; 0,6 e 1,5N em ácido sulfúrico, demonstrou que, em presença de uma mesma quantidade de  $F^-$ , a fração de  $U^{+4}$  precipitado caía à medida que se elevava a acidez do meio, evidenciando solubilização do material.

Com objetivo de estimar a concentração de U(IV) que fica em equilíbrio com a fase sólida, foi estudada a redissolução de  $UNH_4F_5$ , obtido a 22°C em meio sulfúrico, através do seguinte procedimento: em copo de 3000ml foram tomados 46g de fluoreto e adicionados 2000ml de água deionizada (pH=5). Para determinação da solubilidade em água, o sólido foi suspenso por agitação e deixado repousar a fim de titular o ion uranoso no decantado. Nas determinações em meios com diversas concentrações de ácido, 5ml de decantado retirados para titulação, eram substituídos por 5ml de  $H_2SO_4$  concentrado de tal forma que o volume permaneceu sensivelmente o mesmo. O intervalo de repouso, posterior a cada suspensão do precipitado, foi de 15 minutos e o sólido ficou sempre em equilíbrio com a fase dissolvida, para todas as concentrações do ácido sulfúrico. O gráfico da figura 3 mostra a variação da solubilidade do fluoreto duplo de urânio e amônio com a concentração de ácido sulfúrico.

6.

#### 4. Lavagem

##### 4.1 - Introdução

A preparação do fluoreto de urânio e amônio, em meio sulfúrico, apresenta como um dos principais aspectos negativos a impurificação do produto pelo sulfato coprecipitado. Trabalhando com sistemas contendo, aproximadamente 100g/l em sulfato, tivemos oportunidade de verificar uma contaminação de cerca de 4%. Tal impurificação se fez mais nítida quando, da tentativa de redução com magnésio, evidenciaram-se sinais flagrantes da presença de sulfeto.

A fase de lavagem do precipitado dentro do esquema de obtenção de  $\text{UNH}_4\text{F}_5$  tem como principal objetivo a eliminação do  $\text{UO}_2\text{F}_2$ . Entretanto, para os casos de precipitação em meio sulfúrico, tornou-se necessária uma lavagem visando a eliminar não só o  $\text{UO}_2\text{F}_2$  como também o sulfato coprecipitado, já que este não é extraído na decomposição térmica.

##### 4.2 - Eliminação do sulfato

Em atenção a esses problemas, foi executada uma série de experimentos com vistas a estudar a eliminação do sulfato, relativamente a tempo de equilíbrio, influência da concentração e perda de  $\text{U}^{+4}$  por dissolução. O líquido de lavagem escolhido foi solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a fim de reprimir a solubilização do precipitado.

Numa primeira série, porções de 2,500g do material, foram suspensas em 100ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M durante diferentes intervalos de tempo, a fim de se determinar o ponto de equilíbrio da extração.

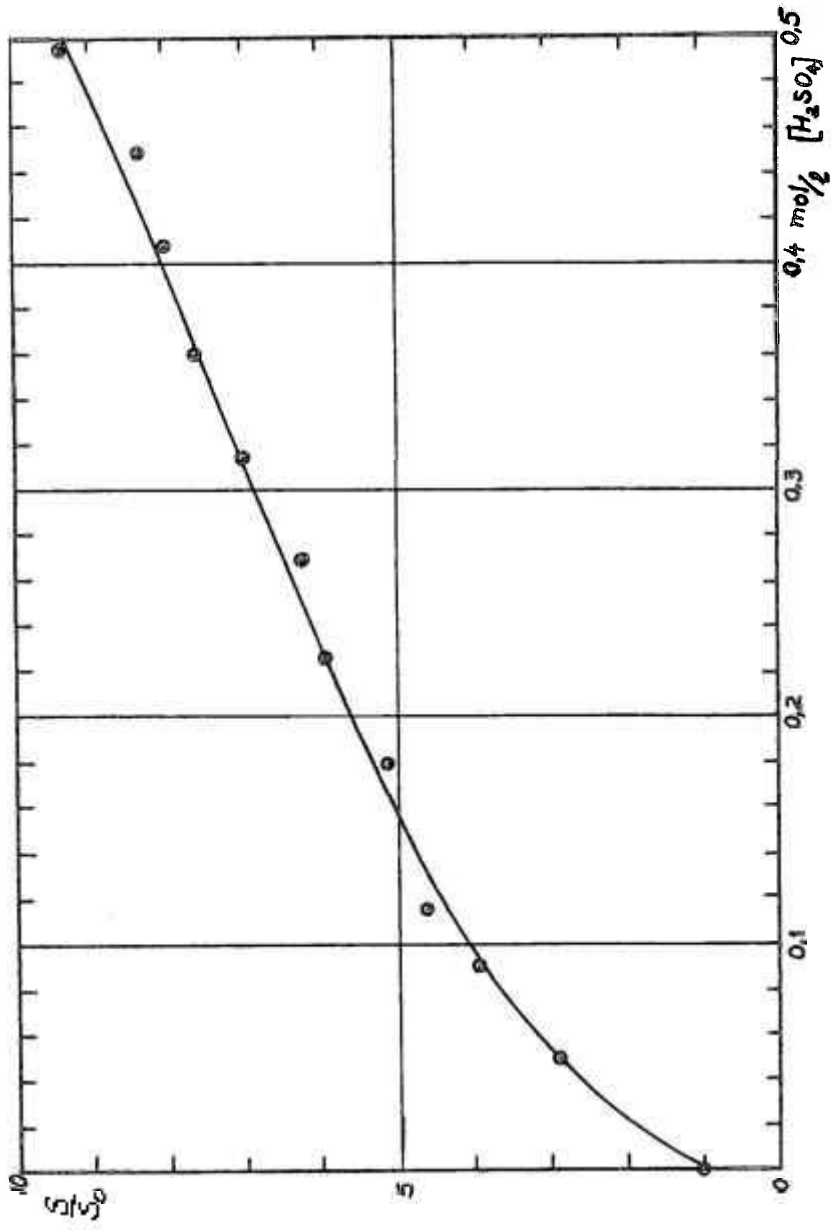


FIGURA - III

Solubilidade do FUA em meio sulfúrico

S<sub>0</sub> = Solubilidade em água.  
 S = Solubilidade em meio sulfúrico  
 Concentração do ácido sulfúrico em mol/l

Tal como mostra a tabela I, o valor da fração de extração se estabiliza para um tempo igual a 20 minutos, restando no material um teor de apenas 0,5%.

Tabela I

ELIMINAÇÃO DO SULFATO COM $\text{NH}_4\text{Cl}$ 1M				
n <sup>o</sup>	tempo (min)	$\text{SO}_4$ (g)	Percentagem extraída	Percentagem no material(*)
1	2	0,062	62,31	1,50
2	5	0,074	74,37	1,02
3	20	0,087	87,44	0,50
4	30	0,087	87,44	0,50
5	60	0,087	87,44	0,50

(\*) Levando-se em conta que a solubilidade do  $\text{UNH}_4\text{F}_5$  é muito baixa, a massa de fluoreto foi considerada constante.

Por outro lado, em nova série de experimentos, utilizando-se técnica idêntica, foi analisada a influência da concentração do cloreto de amônio no líquido da lavagem sobre o rendimento da eliminação do sulfato, sendo os resultados mostrados na tabela II.

Tabela II

ELIMINAÇÃO DO SULFATO COM $\text{NH}_4\text{Cl}$				
n <sup>o</sup>	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (M)	$\text{SO}_4$ (g)	Percentagem extraída	Percentagem no material
1	1,0	0,088	87,44	0,50
2	0,5	0,086	86,43	0,54
3	0,0	0,079	79,40	0,82

8.

#### 4.3 - Características do $\text{NH}_4\text{Cl}$ , como Líquido de Lavagem

Nestas experiências se revelam as boas características das soluções de cloreto de amônio, para fins de utilização como líquido de lavagem de  $\text{UNH}_4\text{F}_5$ . Com efeito, além de permitir a eliminação do sulfato, promove também a descontaminação de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  por um fator de 3,9 (% no impuro /% no purificado). O fato de apresentar ion comum com o precipitado diminui a perda de  $\text{U}^{+4}$  por solubilização do material durante a operação de lavagem. O gráfico da figura 4 ilustra o fenômeno, evidenciando as condições de perda mínima do precipitado ..... ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,35-0,45M).

### III - Estudo das Características do Eluido com Vistas à Obtenção de FUA. (\*)

#### 1. Preliminares

O projeto de produção de tetrafluoreto de urânio, a partir de sulfato de urânio na DRQ do IEA, visa a obtenção através de redução seguida de precipitação, dando continuidade à linha de processamento de purificação a partir de concentrados uraníferos, utilizando-se a técnica de resina iônica.

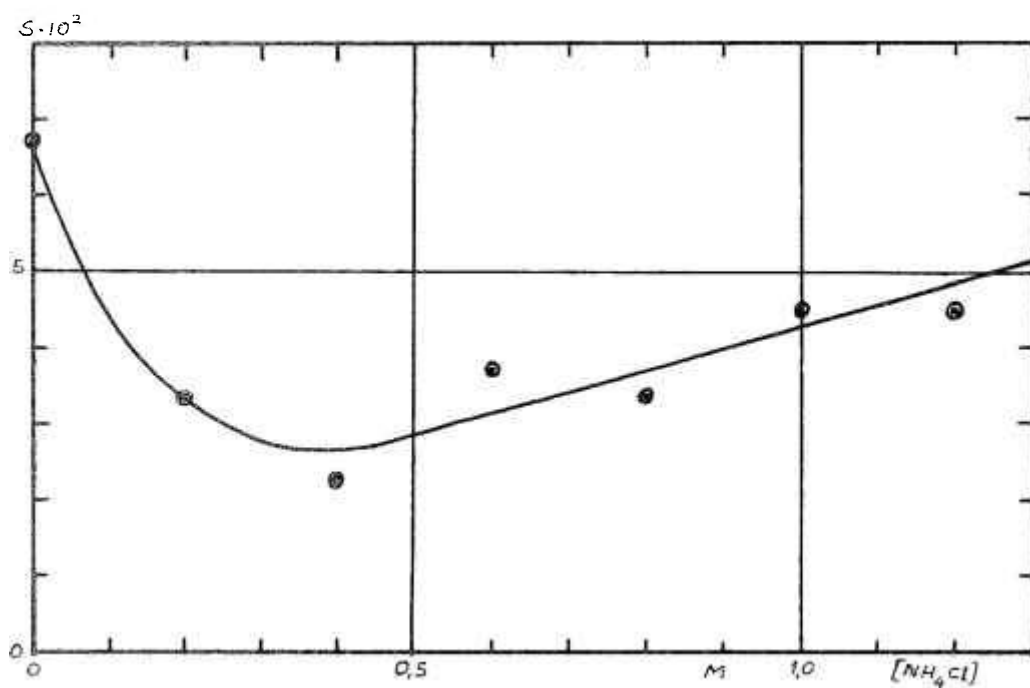
A obtenção direta de tetrafluoreto se torna possível quando o sistema de eluição é constituído apenas por ácido, seja sulfúrico, seja clorídrico, condições em que não ocorre formação de outros compostos insolúveis, pela adição de ácido fluorídrico às soluções de urânio IV.

---

(\*) Nomenclatura abreviada de Fluoreto de Urânio e Amônio.

FIGURA IV

Solubilidade do FUA em função da molaridade do clorêto de Amônio no líquido de lavagem.



$S$  = Solubilidade do U(IV) em mg/l  
 $M$  = Molaridade do clorêto de Amônio



No caso de a eluição ser feita com sulfato de amônio, a separação de  $U^{+4}$  dar-se-á sob forma de  $UNH_4F_5$ , insolúvel, circunstância que motivará adição de uma nova fase no processo, qual seja a decomposição térmica do fluoreto duplo (8), segundo:



Não sendo conveniente alterar o atual esquema do processo de purificação a fim de evitar a presença do amônio no eluido, forçoso é admitir que, para o nosso caso, só será possível a precipitação de fluoreto duplo.

## 2. Composição do Fluoreto Duplo.

A composição do fluoreto duplo de urânio e amônio tem sido expressa pela fórmula  $UNH_4F_5$ , valendo-se da analogia com a dos fluoretos duplos de urânio e metais alcalinos. Com efeito, os alcalinos formam um grande número de compostos com urânio (IV) (\*), cujas estruturas podem ser representadas pela fórmula geral  $UF_4 + nMeF$ , em que se pode enquadrar o  $UNH_4F_5$ . Entretanto, os dados de Batuecas Rodrigues, relativos à composição do material por êle obtido, chamaram nossa atenção para valor  $n$  na fórmula acima, no sentido de indagar a respeito do número de moles de fluoreto de amônio efetivamente associados a um mol de  $UF_4$ , para a formação do precipitado.

Observando-se a reação de obtenção do tetrafluoreto a par

(\*) J.J.Katz e E.Rabinowitch -

"The Chemistry of Uranium",

(1951), págs. 377 - 379.

10.

tir do fluoreto duplo, vemos que o valor de  $n$  poderá ser traduzido pela perda de massa do material, através da decomposição térmica. Por outro lado, de nossa parte já eram previstas flutuações na concentração de amônio do material de partida, mercê da estreita relação entre a perda de amônio e abaixamento do pH.

Tendo em vista as variações simultâneas de  $|\text{NH}_4^+|$  e  $|\text{UO}_2^{++}|$ , tornou-se necessária a análise da influência da concentração de amônio no sistema antes da precipitação sobre a composição de fluoreto obtido. Assim sendo, foram feitas precipitações a partir de sistemas cujos valores da relação  $|\text{NH}_4^+| / |\text{UO}_2^{++}|$  eram 2,4,6 e 8 e os resultados constam da tabela III.

Tabela III

$\frac{ \text{NH}_4^+ }{ \text{UO}_2^{++} }$ (*)	Massa inicial em gramas	Perda em gramas	Perda percentual
2	0,0620	0,0078	12,58
4	0,2945	0,0398	13,45
6	0,2175	0,0300	13,79
8	0,2040	0,0303	14,85

(\*) Para fins desta experiência, o  $\text{NH}_4^+$  foi adicionado sob forma de sulfato de amônio.

Torna-se evidente que o produto ideal, para servir de fase intermediária à obtenção de tetrafluoreto, por decomposição térmica, é o que apresenta menor conteúdo de  $\text{NH}_4\text{F}$ , já que assim seriam reduzidos os problemas relativos a esta fase do processo.

### 3. Composição do Eluído

A necessidade de serem atendidas, a um só tempo, as condições ideais de composição das soluções de sulfato de uranilo para fins de redução eletrolítica e precipitação de fluoreto duplo de urânio e amônio ( $\text{pH} = 0,25$  e mínima concentração de amônio), nos obrigou a um estudo mais pormenorizado da constituição do eluído, através das fases do processo de eluição. Levando-se em conta que não só o rendimento da redução como também a composição do produto então a depender das concentrações de sulfato, uranilo, amônio e hidrogênio, procuramos realizar um estudo da interdependência das concentrações destes constituintes.

Para tanto, durante o processo de eluição, num volume total de 225 litros, foram retiradas, de 10 em 10 litros, amostras de aproximadamente 150ml. Nestas amostras foram determinadas, primeiramente, as concentrações de  $\text{UO}_2^{++}$  e  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{pH}$ , estabelecendo-se a composição do sistema durante todo o processo. A figura 5, que representa a composição como função do volume eluído, com relação àqueles três valores, mostra a síntese dos nossos resultados.

Para o urânio, obteve-se uma curva típica, simétrica em relação ao ponto meio do desenvolvimento do processo. Entretanto, para os valores de concentração de amônio e  $\text{pH}$ , foram obtidas curvas bem particulares que evidenciaram mínimos na região de  $V=130$  litros. Tais características revelam a fase da eluição ideal à obtenção de FUA, quer por apresentar um  $\text{pH}$  mais próximo do ideal para a redução eletrolítica, quer por apresentar um conteúdo mínimo de amônio, proporcionando menor fração decomponível no material final.

12.

Conforme assinala a figura, a região vizinha e anterior ao ponto V=130 litros, num intervalo de, aproximadamente, 35 litros, se revela como a mais adequada ao seguimento do processo.

Outro importante dado sôbre a constituição do eluido, diretamente relacionado à composição de FUA, é a relação ....  $|NH_4^+| / |UO_2^{++}|$  cuja evolução é analisada na figura 6.

Relativamente a êste dado, o sistema pode ser considerado aceitável no intervalo de 50-130 litros, eis que  $|NH_4^+| / |UO_2^{++}|$  oscila em tórno do valor 1, do qual deverá derivar um produto com menos de 12,5% de  $NH_4F$ .

A tabela IV mostra a composição média de vários intervalos do processo, assinalando as suas características para fins de obtenção de FUA.

Tabela IV

Fase (*)	$ UO_2^{++} $	$ NH_4^+ $	$NH_4^+ / UO_2^{++}$	pH	Característica
30-50	0.093	0.27	7.61	3.23	má
50-70	0.229	0.32	1.43	2.50	aceitável
70-90	0.354	0.55	1.51	1.84	boa
90-110	0.427	0.52	1.23	1.20	boa
110-130	0.342	0.28	0.873	0.78	ótima
130-150	0.171	0.66	6.03	1.19	aceitável
150-170	0.061	1.33	37.6	1.80	má

(\*) Intervalo da eluição em litros.

Outro componente analisado foi o sulfato total, cuja concentração pode vir influenciar o teor de sulfato coprecipitado junto ao FUA. A figura 7 mostra a variação da concentra-

**FIGURA V**

Variações do  $UO_2^{++}$ ,  $NH_4^+$  e pH durante a eluição.

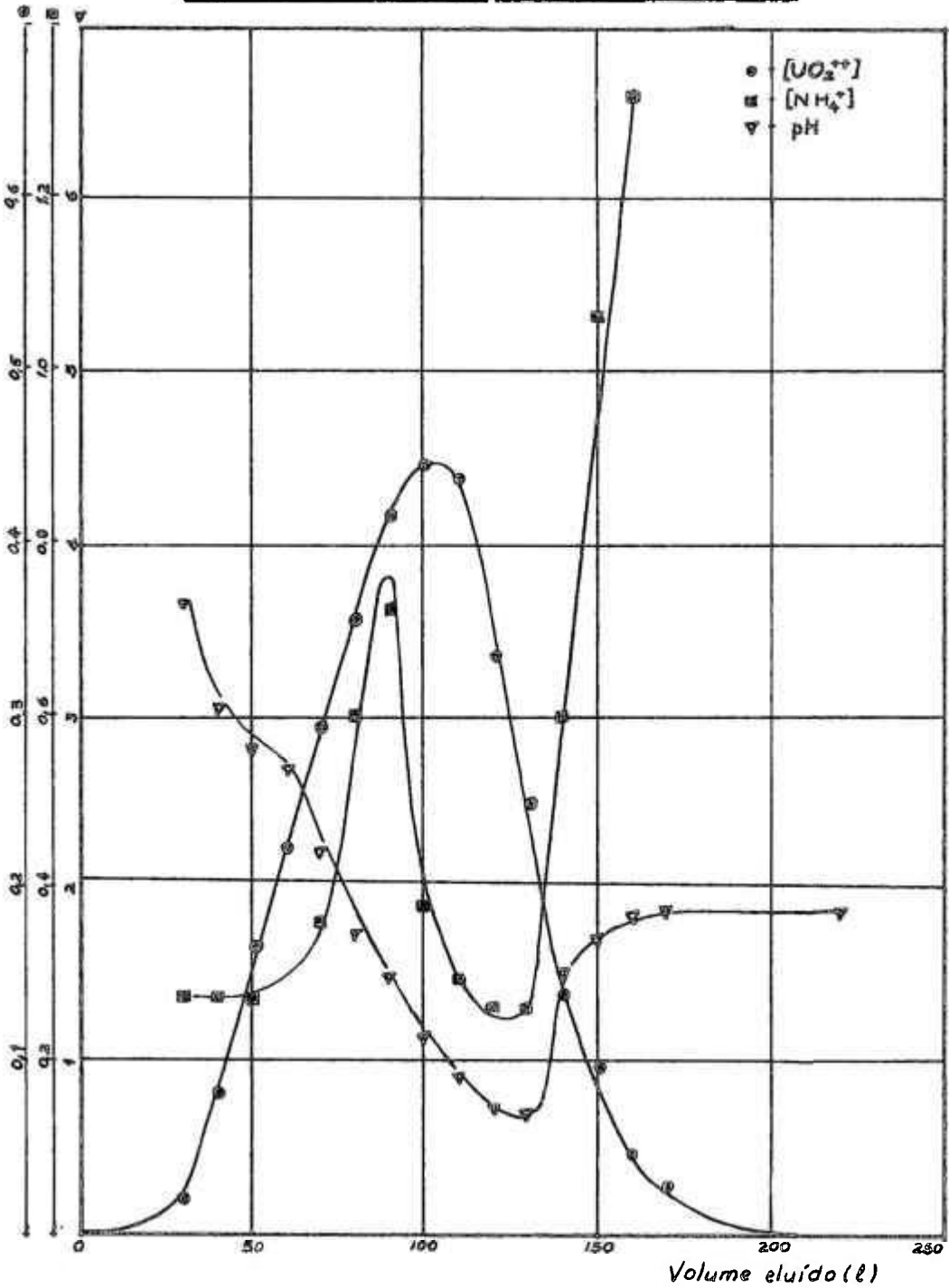


FIGURA-VI

Varição da relação  $\frac{NH_4^+}{UO_2^{2+}}$  durante a eluição

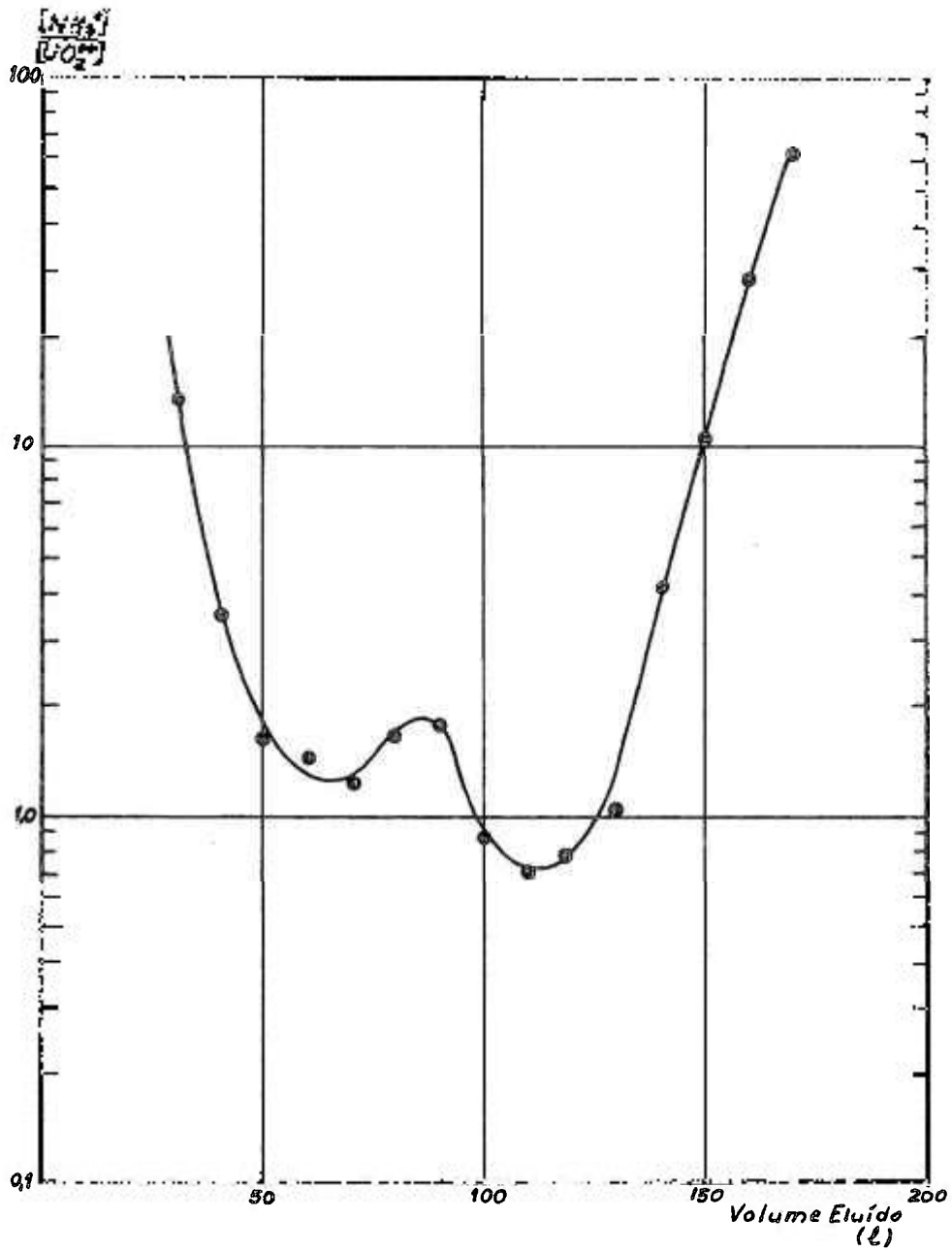
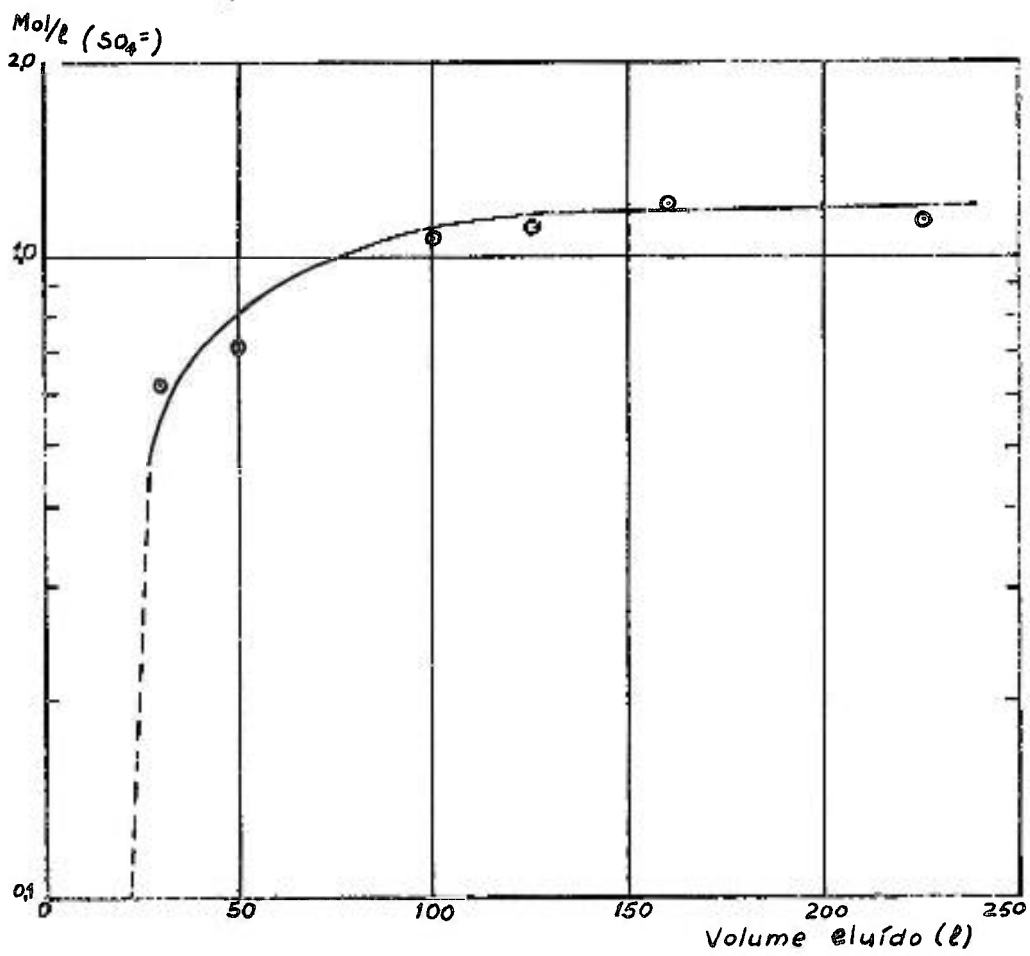


FIGURA - VII  
Variação do sulfato durante a eluição



ção de sulfato durante a eluição.

O processo de eluição apresenta como peculiaridade o fato de o deslocamento do ion uranilo através da coluna, perturbar a evolução da concentração do amônio no eluido. Com efeito, a se admitir uma substituição do uranil fixado, pelo amônio do sistema eluente, a solução de saída deveria guardar uma relação direta entre a concentração de  $UO_2^{++}$  e a perda de  $NH_4^+$ . Se assim fôsse, esta realidade seria traduzida por um crescimento inicial, seguido de uma certa estabilidade na concentração de amônio.

A figura 5 mostra, ao contrário, que o crescimento inicial do amônio, manifestado pelo primeiro pico, é reprimido quando a saída do ion uranilo começa a se fazer mais intensa. Tal fenômeno de repressão vem de provocar um retardo acentuado na efluência do amônio, cuja concentração só começa a crescer depois de o máximo de uranil ter sido atingido. Dêste modo, a maior quantidade do amônio afluí nos 100 litros finais do processo.

É de se notar que tal circunstância vem de promover um melhor condicionamento da coluna para fixação da carga subsequente.

#### IV - Características do Produto

A tabela V mostra as características do fluoreto duplo obtido a partir do eluido de composição média. A purificação do precipitado constituiu-se em lavagem com cloreto de amônio 1M, durante duas horas.



14.

Tabela V

	Impuro	Purificado	Teórico
U (%)	52,40	64,40	67,81
NH <sub>4</sub> F (%)	14,30	11,89	10,54
SO <sub>4</sub> (%)	3,98	0,61	
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (%)	4,37	1,09	
Densidade Aparente	1,377	1,372	

Depois de lavado o material foi sêco a vácuo, a uma temperatura de 50-70°C.

Por outro lado, o produto obtido foi de grande superfície, sendo que mais de 50% apresenta granulometria inferior a ... 0,062 mm.

#### V - Equipamentos e Reagentes

##### a) Equipamentos

1. Célula eletrolítica de lucite com catodo de mercúrio e anodo de platina (figura 8).
2. Retificador de corrente para 12V e 3A "Standard Electric".
3. Amperímetro de 0 a 10A.
4. Potenciômetro "Cambridge Bench pH Meter".
5. Espectrofotômetro "Hilger".

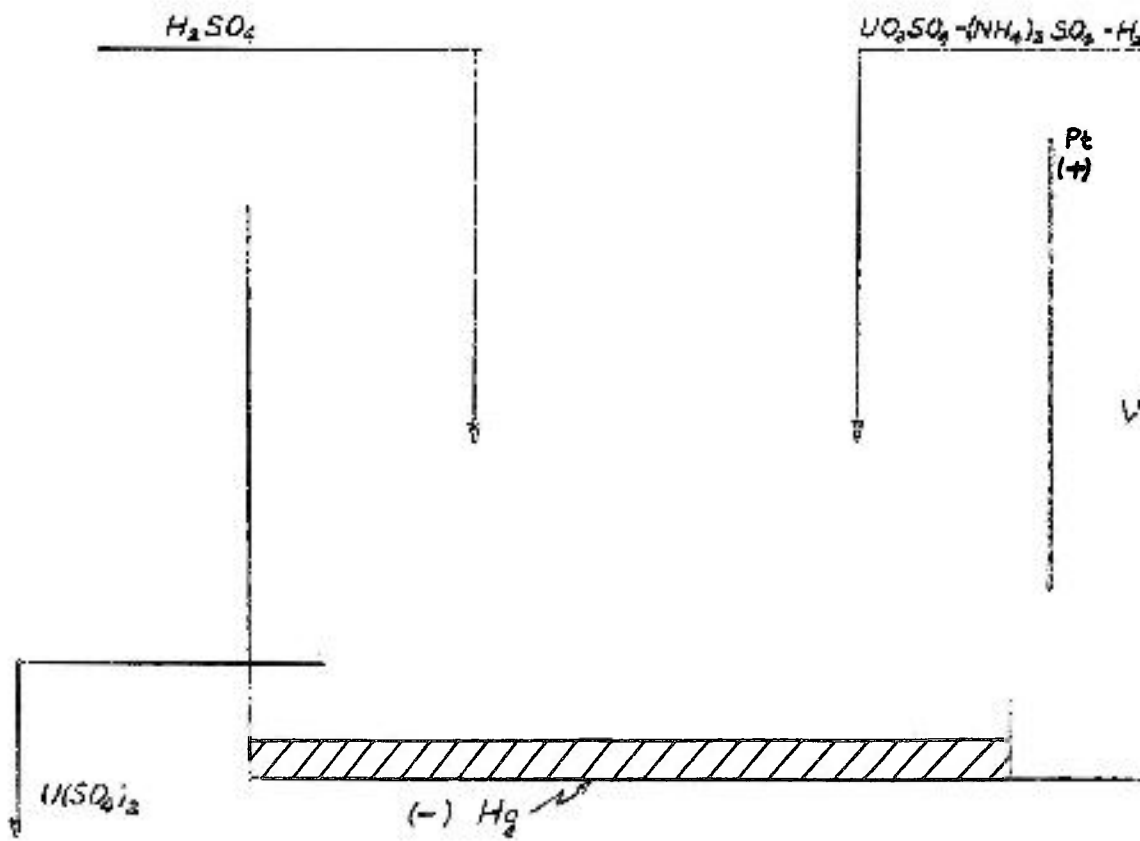


FIGURA - VIII  
ESQUEMA DA CÉLULA ELETROLÍTICA

b) Reagentes

1. Sulfato de Uranilo purificado na Usina Pilôto da Divisão de Radioquímica do IEA.
2. Amonea líquida PA, "Nitroquímica".
3. Ácido sulfúrico PA, "Nitroquímica" 95-96% d=1,84.
4. Mercúrio PA "Merck", lavado com ácido nítrico diluido.
5. Ácido fluorídrico técnico.

VI - Conclusões.

1. A produção de tetrafluoreto, para os casos em que o urânio parcialmente purificado se apresenta em meio sulfúrico e em presença de sulfato de amônio, pode ser levada a efeito por redução eletrolítica seguida de precipitação indireta, sob forma de fluoreto duplo de urânio a amônio.
2. A adição de ácido fluorídrico ao sistema de urânio (IV) a frio, permite a precipitação do fluoreto duplo, anidro, com boas características de filtrabilidade.
3. As contaminações de sulfato e fluoreto de uranilo, podem ser eliminadas por simples lavagem, em suspensão, com cloreto de amônio 0,35 - 0,45 M, durante meia hora, numa proporção de 40ml por grama de material. Tal intervalo de concentração de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no líquido de lavagem se revelou o mais adequado para reprimir a perda de urânio (IV) durante a operação.

16.

4. A fração de  $\text{NH}_4\text{F}$  no FUA está a depender diretamente da  $\frac{|\text{NH}_4^+|}{|\text{UO}_2^{++}|}$  no sistema original.
5. Para os esquemas de purificação do urânio pela técnica de resina iônica, em que a eluição final se opera com sulfato de amônio, é possível determinar o intervalo em que a relação  $\text{NH}_4^+ / \text{UO}_2^{++}$  e o pH sejam mínimos.
6. A aplicação deste método de precipitação indireta exige a substituição da fase de desidratação do processo clássico, pela fase de decomposição térmica. O problema da baixa densidade poderá ser contornado por tratamento térmico a 600-700°C e, desta forma, pode-se conseguir um produto plenamente dentro das especificações, para fins de obtenção de urânio metálico.

#### VII - Referências

1. T.B.Rodrigues, M.L.Aceña, F.de la Cruz e R.F.Cillini - "The Use of Mercury Cathodes Electrolysis to Obtain Uranium (IV) Fluorides", Sec.Unit.Nat.Conf.Genebra, vol. 4 - pág. 73, (1958).
2. I.R.Higgins, W.J.Neill e L.E.McNeese - "The Excer Process: An Aqueous Method for Production of Pure Uranium Tetrafluoride from Crude Uranium Source", Sec.Unit.Nat. Conf. Genebra, vol. 4 - pág. 113, (1958).
3. W.W.Schulz, E.W.Neuvar, J.L.Carroll e R.E.Burns - "The Flurex Process: A Wet Chemical Method for the Production of Uranic Fluoride Salts", Sec.Unit.Nat.Conf.Genebra, vol.

4, pág. 107, (1958).

4. I.R.Higgins, J.T.Roberts e C.W.Haucher - Ind. Eng. Chem. Parte I, março, (1958).
5. J.J.Katz e E.Rabinowitch - "The Chemistry of Uranium" - págs. 355 - 382, (1951).
6. A.Cacciari, R.de Lenone, C.Fizzotti e M.Cabaglio. "Preparation of Pure Uranium Metal at CNRN", Sec.Unit.Nat.Conf. Genebra, vol. 4 - pág. 30, (1958).
7. Y.Imai - "Recent Technical Developments in the Uranium Refining in Japan", (1960).
8. A.Bernhardt - "Thermal Decomposition of the Compound Uranium Tetrafluoride Ammonium Fluoride", K-410, (1949).
9. C.D.Harrington e A.E.Ruehle - "Uranium Production Technology" - pág. 490, (1959).
10. C.F.Prutton e S.H.Maroon - "Fundamental Principles of Physical Chemistry", 4ª ed., (1955).
11. C.J.Rodden - "Analytical Chemistry of the Manhattan Project", (1950).
12. F.W.Lima - Estudo da Coprecipitação do Sistema Bismuto - Sulfato de Chumbo com Auxílio dos Respectiveos Radioisótopos, (1955).
13. I.M.Kolthoff e E.B.Sandell - "Textbook of Quantitative

10.

Inorganic Analysis", 3ª ed., (1955).

14. A.A.Laranja - Produção de Urânio (IV) por Redução Eletrolítica de Sulfato de Uranila, Public. IEA nº 47, (1962).
15. F.D.Snell e C.T.Snell - "Colorimetric Methods of Analysis" - vol. II, pág.814, (1955).

#### Agradecimentos.

O autor agradece ao Dr. Fausto W. Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica do IEA, pela orientação e discussão relativas a este trabalho, e aos srs. Alcídio Abrão e Milton C. Ferrerõni, cujas colaborações tanto contribuíram para sua realização.

Cumpre, também, agradecer ao Prof. Tharcisio Damy de Souza Santos e ao Dr. Paulo Krumholz, pelas sugestões formuladas relativamente a esta redação.

## Summary

In this paper are presented studies on the adaptation of the wet method for obtaining  $UF_4$  to purification with ionic resins in which the nuclearly pure material appears in the form of uranyl sulphate in the presence of ammonium sulphate. The reduction of the uranium (VI) is carried out electrolytically and the purification with HF occurs in the form of the  $UO_2F_2 \cdot 5H_2O$ .

Based on data obtained earlier on the best conditions for reduction and precipitation and studying the composition of the effluent, the interval of ideal elution is determined during the process.

The improvement of the product obtained by decreasing the concentrations of uranium fluoride and sulphate coprecipitated was also studied, and the utilization of 0.4 M ammonium fluoride is proposed for the elimination of these impurities.

The double fluoride produced, although it has low density, has a large specific area. The purified and anhydrous product is finally transformed into uranium tetrafluoride by thermal decomposition.