

2



**PRODUÇÃO DE FLÚOR ELEMENTAR NO IPEN. SITUAÇÃO ATUAL  
NO BRASIL E PERSPECTIVAS FUTURAS**

**Alcídio Abrão, Álvaro Ikuta, Felicitas M. Wirkner e  
Felisberto P. da Silva**

<b>INFORMAÇÃO IPEN 6</b> IPEN - Inf - 6	<b>ABRIL/1981</b>
--	-------------------

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente  
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

### **CONSELHEIROS**

Dr. Hélcio Modesto de Costa  
Dr. Ivano Humbert Marchesi  
Dr. Admar Cervellini  
Dr. Waldyr Muniz Olive

### **REPRESENTANTES**

Dr. Jacob Charcot Pereira Rios  
Dr. Paolo Enrico Maria Zaghen

### **SUPERINTENDENTE**

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**PRODUÇÃO DE FLÚOR ELEMENTAR NO IPEN. SITUAÇÃO ATUAL  
NO BRASIL E PERSPECTIVAS FUTURAS**

**Alcídio Abrão, Álvaro Ikuta, Felicitas M. Wirkner e  
Felisberto P. da Silva**

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE URÂNIO E TÓRIO**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

**Série INFORMAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B 16**

**PRODUCTION: Fluorine**

**FLUORINE: Production**

**FLUORINE: Uranium hexafluoride**

**CEQ - AUT - 3**

**Recebido em Dezembro de 1980.**

**Aprovado para publicação em Janeiro de 1981.**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.**

# PRODUÇÃO DE FLUOR ELEMENTAR NO IPEN. SITUAÇÃO ATUAL NO BRASIL E PERSPECTIVAS FUTURAS\*

Alcídio Abrão, Álvaro Ikuta, Felicitas M. Wirkner e  
Falisberto P. da Silva

## RESUMO

Describe-se neste trabalho o esforço do Centro de Engenharia Química do IPEN, para a construção, instalação e operação de uma unidade piloto de geração eletrolítica de flúor elementar.

A célula eletrolítica, construída em monel, é aquecida por camisa de água, mantendo-se o eletrólito fundido permanentemente. Este tem como composição aproximada  $KF \cdot 1,8 - 2,0 HF$ , mantida por introdução periódica de  $HF$  anidro na própria célula. Após um período pré-operacional da célula com anodo de níquel, para melhor condicionamento do eletrólito, faz-se a eletrólise substituindo o eletrodo original por anodos de carvão.

Conta a unidade piloto com sistemas de purificação do fluoreto de hidrogênio por crioscopia, sistema de purificação por crioscopia do flúor gerado e absorção seletiva de  $HF$  residual em colunas de  $NaF$ , bem como equipamento para a compressão e armazenamento do flúor. O hidrogênio gerado simultaneamente com o flúor é tratado para a recuperação do  $HF$  arrastado e depositado em condições de não poluir a atmosfera.

O objetivo primordial de obtenção de flúor no IPEN é sua aplicação na obtenção de hexafluoreto de urânio para a indústria nuclear. As exigências de pureza do flúor obtido com relação às presenças de  $HF$ , compostos de boro e umidade são de vital importância para o uso na produção de  $UF_6$ .

As condições operacionais desta unidade piloto para a geração de flúor, a qualidade do produto obtido, rendimento químico e a identificação dos vários problemas enfrentados bem como as respectivas soluções são discutidas no trabalho.

## 1 - IMPLANTAÇÃO DO CICLO DO COMBUSTÍVEL COM TECNOLOGIA NACIONAL

O estado atual dos desenvolvimentos experimentais realizados no IPEN nas diferentes etapas da primeira fase química do ciclo do combustível - isto é, da purificação do concentrado de urânio e da fluoração até a obtenção do hexafluoreto de urânio compreende as seguintes instalações: a) purificação do concentrado e sua transformação em  $UO_3$  nuclearmente puro; b) redução do  $UO_3$  a  $UO_2$  seguida da fluoretação a  $UF_4$  usando  $HF$  anidro; c) geração de flúor elementar e sua purificação; d) finalmente, o uso de  $F_2$  para a fluoração do  $UF_4$  até  $UF_6$ . Estas fases constituem o que se designa conversão, isto é, todas as fases do processo desde a purificação do concentrado (yellow-cake) até a obtenção do  $UF_6$ . A obtenção do hexafluoreto de urânio compreende duas fases principais:

- a) geração de flúor (por eletrólise de sais fundidos);
- b) fluoração (reação de  $F_2$  com  $UF_4$ ).

(\*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre, de 26 a 31 de outubro de 1980.

## 2 – GERAÇÃO DE FLÚOR ELEMENTAR

Flúor elementar não é produzido no Brasil nem há disponibilidade no comércio local, devendo ser produzido pelo usuário. Flúor é obtido pela eletrólise de fluoretos fundidos, do tipo  $KF \cdot xHF$ , cuja composição deve ser escolhida convenientemente. As células eletrolíticas de temperatura média usam eletrólito cuja composição é  $KF \cdot 2 - 3HF$  e operam ao redor de  $80-100^\circ C$ .

## 3 – O ELEMENTO FLÚOR E OS FLUORETOS SUPERIORES

Flúor elementar exibe extraordinária reatividade uma vez que sua molécula diatômica apresenta baixa energia de ligação (energia de dissociação  $153 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), apresenta raio iônico pequeno ( $F^- 1,19 \text{ \AA}$ ) e raio covalente pequeno ( $F 0,71 \text{ \AA}$ ) e alta eletronegatividade. O número de coordenação dos fluoretos no estado  $-1$  é normalmente um, mas em certos fluoretos de halogênios, como  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ ,  $BrF_3$  e  $IF_7$ , os estados de oxidação formal e os números de coordenação são maiores.

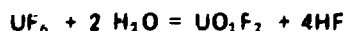
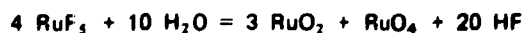
O elemento foi isolado pela primeira vez por Moissan em 1886, por eletrólise. O potencial normal calculado para o flúor ( $E^0 = +2,85 \text{ V}$ ) indica claramente porque as primeiras tentativas de obtê-lo em meio aquoso, como no caso do cloro ( $E^0 = +1,36 \text{ V}$ ), falharam.

Como HF anidro não é condutor, a adição de fluoretos anidros, como KF, possibilita a eletrólise e a geração de flúor elementar. Os eletrólitos mais comumente usados são  $KF \cdot HF$  (PF  $150 - 270^\circ C$ ) e  $KF \cdot 2 - 3HF$  (PF  $70 - 100^\circ C$ ). Quando o ponto de fusão de eletrólito começa a subir, é a indicação de que se deve adicionar mais HF anidro para restaurar a composição inicial. As células são construídas em aço, cobre ou Monel, os quais ficam protegidos por uma camada não-reativa de fluoreto; os cátodos são de aço ou cobre e os anodos são de carbono não-grafitizado ou níquel. Pequenas quantidades de HF presentes no  $F_2$  podem ser removidas por passagem em colunas de NaF ou KF anidros, os quais formam os bifluoretos  $MHF_2$ .

Flúor é o mais reativo dos elementos e reage virtualmente com todos os elementos e combina diretamente em temperatura ordinária ou em altas temperaturas com todos os elementos, exceto oxigênio e gases nobres leves. As reações são geralmente extremamente vigorosas. A maioria dos compostos orgânicos é atacada pelo flúor, quebrando suas moléculas e formando fluoretos orgânicos; materiais orgânicos se inflamam e queimam no flúor, o mesmo acontecendo com muitos metais, em dadas condições. Daí a alta periculosidade deste elemento. Esta elevada reatividade se deve em parte à baixa energia de dissociação da ligação F-F na molécula e pelo fato de as reações com flúor atômico serem extremamente exotérmicas.

Os fluoretos metálicos simples, no estado inferior de oxidação, são obtidos pela reação dos óxidos e carbonatos com ácido fluorídrico e desidratando o produto; ou então, pela reação via seca com HF anidro. Porém, os fluoretos superiores, do tipo  $AgF_2$ ,  $CrF_4$ ,  $CoF_3$ ,  $UF_6$ , requerem o uso de flúor elementar ou então de um agente fluorante poderoso, como  $ClF_3$ , o qual, por sua vez, é preparado com flúor elementar. Os fluoretos superiores podem ser obtidos, então, pela reação de metais, óxidos ou outros haletos com  $F_2$  ou  $ClF_3$ . Fluoretos superiores, do tipo  $CoF_3$ ,  $AgF_2$ ,  $AsF_3$  e  $AsF_5$  são agentes fluorantes.

Interessante observar que muitos metais exibem seu estado de oxidação mais alto nos fluoretos, vários deles se apresentando como gases ou líquidos voláteis ou sólidos com as características dos fluoretos covalentes dos não-metais. Exemplos são  $WF_6$ ,  $OsF_8$ ,  $UF_6$  e  $RuF_6$ . Os fluoretos superiores são, freqüentemente, facilmente hidrolisáveis em água, fenômeno facilitado pela maior estabilidade dos óxidos iônicos ou covalentes formados e pela menor dissociação do HF em solução aquosa. Exemplos são:



Para um mesmo metal apresentando dois fluoretos em estados de oxidação diferentes, o mais baixo tende a ser sólido iônico enquanto o mais alto é gasoso. Exemplos são  $UF_4$  e  $UF_6$ .

#### 4 – DESAFIO TECNOLÓGICO

Julgamos constituir um desafio tecnológico no País o projeto, construção e instalação, com tecnologia nacional, de uma unidade maior para a geração de flúor e de hexafluoreto de urânio. Entre os vários problemas, cuja solução deixará no País um bom acervo tecnológico, estão a construção dos equipamentos, como células eletrolíticas, colunas de absorção, compressor para flúor, purificação de HF anidro, de  $F_2$  e de  $UF_6$ , transporte e armazenamento de HF, de  $F_2$  e de  $UF_6$ . Pormenores nem sempre lembrados, como a escolha de normas técnicas para fabricação dos equipamentos devem também ser levados em conta (ASTM, DIN, ABNT, ASME).

Lembramos, ainda, que no País, outros produtos de interesse poderão ser fabricados após o domínio da tecnologia do flúor, Citaremos por exemplo o  $SF_6$  e agentes fluorantes inorgânicos, cuja importância é destacada.

A solução dos mencionados problemas inclui as condições do processo para a operação das células de geração do flúor elementar, conceito do equipamento principal e dos sistemas auxiliares (controles), a produção de anodos, manutenção de fornecimento de matérias primas (HF anidro, KF anidro e materiais como Monel), bem como a construção de equipamentos como sensor eletrônico de pressão diferencial construído em níquel ou monel, medidores de vazão para  $F_2$  e HF anidro, indicadores de pressão para  $F_2$  e HF anidro.

#### 5 – INDÚSTRIA DO FLÚOR E SUA IMPORTÂNCIA

O flúor elementar e seus derivados inorgânicos e orgânicos são considerados, hoje, como produtos de extrema importância em todos os países desenvolvidos e em desenvolvimento, quer pelos seus aspectos tecnológico e econômico, quer pelas suas inúmeras aplicações em vários setores industriais.

Atualmente, pode-se dizer que a tecnologia do flúor elementar e dos produtos obtidos a partir dele é monopólio dos países altamente industrializados.

A importância do flúor elementar é visualizada pelas seguintes aplicações:

- A) Indústria Nuclear: produção de hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ) para o enriquecimento isotópico;
- B) Indústria Elétrica: para a fabricação do hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ), usado em grandes disjuntores e equipamentos elétricos pesados;
- C) Indústria Química Inorgânica: produção de importantes agentes fluorantes, os quais são geradores de flúor elementar. Entre estes compostos destacam-se:
  - a) "Agentes Duros":  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$ ,  $AgF_2$ ,  $CoF_3$ ,  $PbF_4$ ,  $MnF_3$ ,  $F_2O$ ,  $BiF_3$ ;
  - b) "Agentes Moderados":  $SbF_5$ ,  $AsF_5$ ;
  - c) "Agentes Moles":  $COF_2$ ,  $SeF_4$  e  $SF_4$ .

Os agentes fluorantes "Duros" são aqueles que durante a fluoração oxidam os elementos ao seu estado de valência mais alto, ou, no caso de compostos orgânicos, causam rompimento das moléculas e

provocam polimerização. Os agentes "Moderados" são seletivos e fluoram apenas alguns grupos. São muito usados para a fluoração dos halocarbonetos, especialmente aqueles nos quais os cloretos mais polares estão presentes.

Finalmente, os agentes "Moles" são aqueles que em condições normais não causam a fragmentação dos grupos funcionais, não saturam as duplas ligações e não oxidam os metais ao seu mais elevado estado de valência.

D) Compostos Orgânicos Completamente Fluorados: são os perfluorocarbonetos ou compostos perfluorados, industrialmente muito importantes.

## 6 – INDÚSTRIA DE FLÚOR NO BRASIL

Presentemente, a indústria de compostos fluorados no Brasil e em toda América Latina, é limitada apenas à fabricação de um reduzido número de compostos, obtidos a partir do fluoridreto (HF anidro) ou do ácido fluorídrico (solução aquosa de HF). É a situação no Brasil, onde toda a produção de HF anidro é consumida na produção de hidrocarbonetos fluorados, do tipo freon (indústria do frio e nebulizadores). Não existe, em nenhum desses países, indústria para a fabricação de flúor elementar.

A importação, no País, da indústria de flúor elementar e seus derivados, usando tecnologia nacional, faria com que o Brasil passasse de simples importador desses produtos, para atender sua demanda interna, a exportador. Além disso, com a implantação da indústria do flúor elementar, estimular-se-ia indústria de todos os compostos que se fabricam com ele. Em outras palavras: não existe a indústria de muitos compostos fluorados porque não existe a fabricação de flúor.

## 7 – APLICAÇÃO DE FLÚOR NA INDÚSTRIA NUCLEAR

A demanda mundial de flúor e seus derivados é hoje considerável nos países desenvolvidos, quer em termos de HF (fluoreto de hidrogênio anidro e ácido fluorídrico), quer em termos de flúor elementar,  $F_2$ . Na indústria nuclear usa-se HF anidro para a produção de fluoretos anidros, como  $UF_4$  e  $PuF_4$ , e para a geração eletrolítica do próprio flúor elementar. Este tem sua grande aplicação na produção de hexafluoreto de urânio ( $UF_6$ ) e, em menor escala, na recuperação de plutônio como  $PuF_6$ . Ainda na tecnologia nuclear se faz uso de certos compostos, que são obtidos à custa de flúor elementar:  $CoF_3$ ,  $AgF_2$ ,  $CIF_3$ , usados para gerar o próprio  $F_2$  "in situ" de modo controlado. Um exemplo desta aplicação é a obtenção de pequenas quantidades de  $UF_6$  para determinações analíticas em espectrometria de massa:  $U_3O_8 + 18 CoF_3 = 3 UF_6 + 4 O_2 + 18 CoF_2$ .

Por último, deverá ser mencionado que muito esforço tem sido dedicado à aplicação de flúor elementar para o tratamento de elementos combustíveis irradiados, separando-se o urânio e o plutônio dos produtos de fissão, diretamente, por volatilização dos hexafluoretos  $UF_6$  e  $PuF_6$ .

## 8 – APLICAÇÃO DE FLÚOR NA INDÚSTRIA ELÉTRICA

O uso de flúor elementar na indústria elétrica se faz por meio da produção de hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ), usado modernamente nos disjuntores, com extraordinárias vantagens técnicas. A produção de  $SF_6$  vem aumentando em ritmo acelerado. Os maiores produtores hoje são Estados Unidos da América, França, Itália e Alemanha. Este produto não é produzido na América Latina, que já está importando quantidades apreciáveis e cuja demanda tende a aumentar rapidamente. Ele entra no Brasil já fazendo parte dos disjuntores. Uma parte do produto deve ser importada para reposição, pois sempre ocorrem perdas. Há muito interesse em que o Brasil possa vir a produzir  $SF_6$  para seu consumo e mesmo ganhar outros mercados.



## 9 – APLICAÇÃO DE FLÚOR NA INDÚSTRIA QUÍMICA

### 9.1 – Química Inorgânica

Na indústria química inorgânica a aplicação do flúor é de vital importância para a obtenção de fluoretos superiores, os quais são agentes geradores de flúor elementar. Entre os fluoretos superiores destacam-se:  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{CeF}_4$ ,  $\text{PbF}_4$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{AgF}_2$  e  $\text{HgF}_2$ . Estes compostos liberam flúor elementar e passam ao estado de fluoretos de menor estado de valência, sendo, posteriormente, regenerados na forma do fluoreto superior pelo próprio flúor elementar. Estes fluoretos são de extrema importância para a fluoração de moléculas orgânicas, em cujas sínteses não é possível ou conveniente o uso de flúor elementar direto, por ser a reação, na maioria dos casos, extremamente exotérmica e explosiva. O flúor gerado "in situ" por meio destes agentes fluorantes apresenta muita segurança para a síntese de compostos fluorados orgânicos, sendo a reação facilmente controlada. Um grande número de produtos orgânicos fluorados, plásticos e elastômeros, são produzidos com o uso de flúor elementar obtido por esta via.

Uma segunda classe de compostos fluorados, também muito importante, é a dos interhalogênicos, como  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$  e  $\text{BrF}_3$ . Estes compostos, preparados a partir do flúor elementar, são também geradores de flúor.

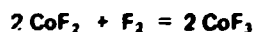
### 9.2 – Química Orgânica

A aplicação de flúor elementar em sínteses orgânicas é de enorme importância, principalmente para a obtenção de produtos totalmente fluorados. Nestas reações emprega-se o flúor elementar ou então, por segurança e melhor controle da reação, os fluoretos inorgânicos superiores, como  $\text{CoF}_3$ , ou fluoretos interhalogênicos como  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{ClF}$  e  $\text{BrF}_3$ .

No caso de reações explosivas ou muito exotérmicas, gera-se o flúor localmente, no próprio reator químico de fluoração, à custa de um fluoreto superior. Exemplo industrial desta aplicação é a fluoração do heptano para a produção de polímeros fluorados. De uma maneira geral a fluoração total segue o esquema:  $-\text{CH}_2- + \text{F}_2 = \text{F}-\text{C}-\text{F} + 2 \text{HF}$ , quando se usa flúor diretamente, ou então, gerado a partir de um fluoreto inorgânico, como por exemplo:



Para regenerar o trifluoreto de cobalto usa-se flúor:



Um exemplo é a produção de bis(trifluormetil) benzeno:



A produção industrial de polímeros fluorados é feita a partir de flúor elementar gerado por compostos inorgânicos, como o  $\text{CoF}_3$ . Um exemplo:  $(\text{CF}_2\text{CClH})_n + \text{CoF}_3 = (\text{CF}_2\text{CClF})_n + \text{HF} + \text{Cl}_2 + \text{CoF}_2$  resultando em polímeros derivados do clorotrifluoroetileno.

## 10 – OBTENÇÃO DE FLÚOR ELEMENTAR. PROBLEMAS E DIFICULDADES

Dos vários problemas e dificuldades encontradas na geração de flúor o mais comum é a polarização dos eletrodos. Cuidados especiais são tomados quanto à recombinação de  $H_2$  (gerado no catodo) e  $F_2$ , altamente explosivo, no interior da célula, bem como ao manuseio de HF anidro e sua utilização para a preparação do eletrólito. O manuseio de HF e  $F_2$  requer equipamentos construídos com materiais especiais, como monel, inonel, aço especial e teflon.

De um modo sucinto, a seqüência das principais fases da geração de flúor elementar são:

### 10.1 – Recebimento e Estocagem de HF Anidro

Fluoridreto (HF anidro) é produzido industrialmente no País, principalmente para o uso na produção de freons. No Brasil a produção de HF é feita a partir da reação de ácido sulfúrico com fluorita ( $CaF_2$ ). HF anidro é transportado na forma liquefeita, sob pressão, em cilindros especiais de ferro-carbono, providos de "pescador" (quantidades de até 100 quilos) e em carro-tanque. HF deve ser cuidadosamente armazenado em tanques especiais e instalados em local isolado, com represamento, para evitar a possibilidade de espalhamento. Precauções especiais deverão ser tomadas junto aos fabricantes, para a garantia da qualidade do produto, cuja pureza deve ser elevada com relação a  $H_2O$ ,  $SO_2$  e  $H_2SiF_6$ . Exemplo típico de especificação de HF anidro para a produção de  $F_2$  é:

HF	99,97%
$H_2SO_4$	0,01% máx.
$H_2O$	0,05 - 0,01%
$H_2SiF_6$	0,01% máx.
$SO_2$	0,01% máx.

### 10.2 – Transferência de HF para o Processo. Purificação, Vaporização e Despolimerização

Da área de estocagem até os tanques de alimentação, o fluoridreto liquefeito deverá ser transferido sob controle de vazão. Nas unidades piloto ( $UF_4$  e  $UF_6$ ) a transferência é feita por injeção de  $N_2$  seco (ausência total de água) nos cilindros e o controle realizado por meio de balanças que indicam as variações de massa dos cilindros e recipientes contendo HF.

O fluoridreto deve ser virtualmente anidro e isento de impurezas prejudiciais ao processo de obtenção do flúor. Para baixos teores de impurezas faz-se a purificação na própria unidade de geração de flúor. Alternativamente, uma vaporização cuidadosa deixa os prováveis resíduos no cilindro de estocagem. Por pressão de  $N_2$  o HF liquefeito é transferido para uma armadilha resfriada por gelo seco, na qual ficam retidos água e  $SO_2$ . Depois o HF é transferido para uma segunda armadilha e desta para o vaporizador, de onde é encaminhado para um forno pré-aquecedor, do qual segue para a célula de preparo do eletrólito. Este requisito é válido tanto para a produção de  $UF_4$ , como para  $F_2$ . Para a despolimerização do  $(HF)_n$  faz-se inicialmente a vaporização (aprox.  $50^\circ C$ ) e em seguida o aquecimento mais enérgico, saindo o gás a uma temperatura de  $80-90^\circ C$ . Alternativamente, para a produção de flúor, pode-se introduzir o  $(HF)_n$  liquefeito nas células (Inglaterra) e fazer-se a despolimerização "in situ". Na piloto do IPEN o HF é introduzido na forma gasosa diretamente na célula, onde a despolimerização se completa.

### 10.3 – Preparação, Condicionamento e Transferência do Eletrólito

A célula eletrolítica construída pelo IPEN para a produção de flúor é do tipo "temperatura

média", cujo eletrólito tem uma composição aproximada:  $KF \cdot 1,8 - 2,2 HF$ . Geralmente prepara-se o eletrólito numa célula especial, a partir de KF anidro (especificação: máximo 0,1%  $H_2O$ ) e puro, ao qual adiciona-se HF anidro. Cuidados especiais são tomados quanto à elevada pureza dos reagentes e ausência de umidade. Se necessário, secar o sal em bandejas de aço durante 24 horas a  $180 - 200^\circ C$  antes de transferi-lo para a célula. A introdução de umidade é inevitável, devendo ser eliminada posteriormente. O próprio KF é um sal muito higroscópico. Ao eletrólito adicionam-se ainda 1 - 2% de LiF anidro. O papel deste aditivo é abaixar o ponto de fusão da mistura e facilitar a umetação dos eletrodos.

Faz-se o condicionamento prévio do eletrólito por pré-eletrólise, ou então, por borbulhamento de flúor elementar puro. Este condicionamento tem por finalidade eliminar traços de umidade (por eletrólise, ou com flúor:  $F_2 + H_2O = 2 HF + 1/2 O_2$ ). Na pré-eletrólise usam-se anodo de níquel e catodo de ferro. Nesta operação uma quantidade mínima de íons  $Ni^{2+}$  já é introduzida no eletrólito, o que, segundo a literatura corrente, traz benefícios à futura geração de flúor.

Aplica-se a pré-eletrólise até a eliminação completa de água, bem lentamente e com baixa densidade de corrente, após o que corta-se a corrente, faz-se a purga da célula com  $N_2$  até a eliminação do flúor, removem-se os eletrodos auxiliares (níquel). Colocam-se os anodos de carbono, faz-se o teste de vedação, retirando-se, antes, amostra do eletrólito para análise. Inicia-se a eletrólise para a geração experimental de flúor, aumentando lentamente a densidade de corrente. Durante a eletrólise deverão ser feitos os controles de pressão diferencial nas câmaras anódica e catódica, nível do eletrólito, composição do eletrólito (alíquotas para análises periódicas). Manter a admissão de HF, controladamente, de modo a conservar a estequiometria ideal do eletrólito e manter constante sua temperatura.

No caso de célula especial para a pré-eletrólise, terminada esta, transfere-se o eletrólito fundido, por pressão de nitrogênio SS, para a célula de trabalho. Durante as primeiras gerações de flúor inicia-se a passivação do sistema, com o contato prolongado do equipamento e linhas com pequenas quantidades de flúor.

#### 10.4 - Eletrólise, Realimentação de HF e Controles Analíticos

Na célula de trabalho, cujos eletrodos são de carbono não-grafitizado (anodos) e ferro (catodo), vários controles fazem-se necessários durante a operação. A composição do eletrólito deve ser mantida por admissão contínua ou intermitente de HF. Periodicamente devem ser retiradas amostras do eletrólito para a determinação química de sua composição (titulação de HF, ponto de fusão e densidade). A temperatura do eletrólito deve ser mantida constante, mesmo que não esteja em operação para a geração de flúor. Evita-se, assim, a cristalização do eletrólito, a qual se dá com expansão de volume, danificando a própria célula e causando a ruptura dos eletrodos.

#### 10.5 - Purificação do flúor

O flúor que deixa a célula está impurificado por resíduos do próprio eletrólito (mist), por HF e por nitrogênio. A separação e conseqüente purificação é feita normalmente por crioscopia. O flúor gerado deixa a célula contaminada por ca. 15% HF, o qual é primeiramente liquefeito numa armadilha fria (gelo seco - tricloroetileno), da qual sai  $F_2$  contendo 3% HF. Em seguida o  $F_2$  é introduzido numa coluna de pastilhas de NaF, o qual retém o fluoridreto segundo a reação:  $NaF + HF = NaHF_2$ . Desta coluna o  $F_2$  segue para uso na fluoração do  $UF_4$ . Periodicamente as colunas são regeneradas por aquecimento e passagem de  $N_2$  para arraste do HF. Flúor purificado pode ser armazenado antes do uso, em recipientes intermediários, para se conseguir um certo nível de flexibilidade de operação ou continuidade no fornecimento, evitando-se flutuações na pressão ou na vazão. Com esta finalidade o flúor é cuidadosamente comprimido a pressões relativamente baixas, entre 20 e 50 psig, em recipientes cilíndricos, de monel ou aço especial, os quais podem ser considerados como tanques de estocagem ou de alimentação para a fase de fluoração.

### 10.6 – Deposição dos Efluentes: $H_2$ , HF e $F_2$

Também o hidrogênio, gerado no compartimento catódico, deixa a célula contaminada com HF. Este deve ser recuperado por refrigeração, liquefazendo-se. O  $H_2$  que sai da armadilha fria contém ainda HF residual e deve ser lavado com água numa torre (cobre ou monel) de recheio antes de ser depositado convenientemente. Precauções adicionais são tomadas dado o caráter explosivo do gás.

Flúor residual é absorvido numa solução aquosa de hidróxido de potássio numa torre vertical, construída em níquel. Recomenda-se que a entrada do flúor na torre seja feita por meio de um tubo substituível, pois é o local onde ocorre maior corrosão.

Resultam assim resíduos líquidos ácidos e alcalinos, que após a mistura, poderão ser convenientemente neutralizados antes de serem liberados para locais especialmente designados.

### 10.7 – Segurança e Cuidados Especiais

Todos operadores devem seguir as normas de segurança descritas para a unidade piloto. Antes de preparar o eletrólito, verificar a completa limpeza da célula e seus acessórios e de todas as linhas; secar completamente as linhas e as células. Evitar a todo custo os resíduos de graxas e óleos, fiapos de pano e estopa. Limpar bem os eletrodos e todos os acessórios em contato interno com a célula. Os operadores devem trabalhar sempre com luvas, óculos e macacões de proteção. O responsável pela segurança deve cuidar de todos os pormenores, verificando o material de proteção e os medicamentos de primeira emergência.

## 11 – PRODUÇÃO EXPERIMENTAL DE FLÚOR NO IPEN: RECOMENDAÇÕES

No decorrer da produção experimental de flúor, iniciada no IPEN há mais de dois anos, vários problemas foram identificados, para os quais soluções foram sugeridas ou idealizadas.

Conhecida a tecnologia de preparação e condicionamento do eletrólito, as condições de operação das células (condicionamento e trabalho) e tendo-se em vista sempre as normas de segurança; conhecido o mecanismo da geração de flúor e evitado o fenômeno de polarização (por conhecimento da composição do eletrólito, controle da temperatura de trabalho e densidade de corrente aplicada), a unidade piloto está em vias de aumentar a amperagem da célula, a qual deverá operar em 400 A. Com os conhecimentos adquiridos e os dados coletados durante a operação desta célula, far-se-ão os estudos e projeto para uma célula de 4000 – 6000 A. Para isso serão estudados os critérios de dimensionamento: volume da célula, superfície dos eletrodos, equipamento de controle interno da célula, densidade de corrente, volume do eletrólito. Serão também estudados os critérios que permitam a otimização das variáveis de operação.

### 11.1 – Suprimento de HF

Um projeto para a produção de flúor com células do porte de 4000 – 6000 A deve ter assegurado um termo de compromisso para o fornecimento contínuo de HF anidro com a especificação adequada.

Os problemas relacionados com o fornecimento de HF anidro são os mesmos para a unidade de  $UF_4$  e  $F_2$ , portanto, de solução conjunta. Devem ser considerados: contrato de fornecimento, certificado de garantia da qualidade, tipo de transporte, segurança no transporte e manuseio, manual de recepção, amostragem, recepção final do produto, transferência do carro-tanque para o armazenamento; local de armazenamento, dimensionamento dos tanques, estoques máximo e mínimo, segurança no

armazenamento (controle de temperatura), controle e consumo. Garantia da qualidade: compatibilização do certificado do fabricante, desenvolvimento de método para a determinação de água em HF anidro (construção de célula condutométrica em caixa de luvas), métodos para a determinação de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ; desenvolvimento de procedimento para a purificação do HF no caso de o fabricante não atender às especificações de pureza.

## 11.2 – Unidade de Resfriamento

As unidades de resfriamento (crioscopia) necessárias à purificação de HF, geração de  $\text{F}_2$  e de  $\text{UF}_6$  incluem o fornecimento de gelo seco,  $\text{N}_2$  liquefeito, ou unidades industriais de refrigeração, como freon em circuito fechado, cuja temperatura pode ser ajustada para cada setor da fábrica.

## 11.3 – Admissão de HF, Amostragem do Eletrólito e Pré-Eletrólise

A admissão de HF na célula deve ser automatizada, no caso da indústria, o que torna necessário instrumentação de automação e dosagem mássica de HF na célula e o correspondente registro, bem como o nível Eletrólito.

A célula deve passar por uma inspeção pelo menos uma vez a cada seis meses, para o que deve ser transportada para a cabine de abertura, para maior facilidade e segurança da inspeção.

Industrialmente a célula de geração de flúor tem um dispositivo que facilita a tomada da amostra do eletrólito, sem a interrupção da eletrólise.

A pré-eletrólise é uma operação importantíssima. A finalidade principal é a total eliminação de água do eletrólito (é muito difícil preparar o eletrólito sem absorção de água) e o condicionamento de eletrólito. O tempo de pré-eletrólise é determinado experimentalmente e o operador deve aprender no próprio trabalho, fazendo a análise das condições de operação da célula e decidir quando transferir o eletrólito para a célula de trabalho.

O aquecimento da célula e manutenção do eletrólito fundido em temperatura adequada é preocupação das maiores. Iniciado o trabalho, a célula jamais pode ser resfriada, mesmo quando não está gerando flúor. A falta de energia elétrica para o aquecimento (célula com camisa de água aquecida por resistência elétrica) deve ser evitada. Deí a necessidade de um gerador de emergência com o máximo de confiabilidade. Além do gerador de emergência, há a possibilidade de instalação de um aquecedor a gás, de fácil entrada em serviço.

A instrumentação de controle da célula deve passar por ensaios prévios: controle de temperatura, medidor de nível (diferencial de pressão e radiação gama), medidor diferencial de pressão dos compartimentos catódico e anódico, medidor da densidade do eletrólito fundido.

## 11.4 – Geração, Compressão e Armazenamento de Flúor

Devem ser conhecidas as condições ideais da eletrólise, a programação corrente x voltagem, otimização do sistema automático de manutenção da corrente, os problemas de polarização de anodos (freqüentes) e o modus operandi para a inspeção periódica dos eletrodos. Os operadores devem fazer com regularidade a análise das condições da célula, usando as medições registradas e o sistema exterior de controle. Deve ser preenchida a "folha de análise da célula", onde ficam registradas as condições de operação da mesma.

A compressão de flúor e o seu armazenamento são operações extremamente perigosas. Requerem muitos cuidados quanto às condições de válvulas e linhas. A compressão do flúor deve ter

pressão rigorosamente controlada, pois em elevada pressão o flúor pode inflamar o próprio metal do recipiente. O compressor, seu dimensionamento e lubrificação (óleo totalmente fluorado) devem ser bem conhecidos. A bateria de cilindros de armazenamento deve estar protegida por barricada. No caso de despacho de cilindros de flúor para outro local, não devem os mesmos serem removidos antes de uma semana de observação, para inspeção de vazamentos. Entretanto, para uso local, há a possibilidade de se evitar a compressão, usando o flúor gerado diretamente da célula, após a purificação, nos reatores de fluoração.

### 11.5 – Passivação de Linhas, Válvulas e Equipamentos

De um modo geral, toda a unidade, isto é, em qualquer local onde circulem HF anidro e  $F_2$ , deve passar antes por cuidadosa passivação. Esta operação deve ser feita bem lentamente, durante dias, antes de se colocar plenamente os dois produtos na unidade. Na piloto do IPEN a passivação com HF não apresentou problemas, uma vez que o produto é adquirido comercialmente no País, mas no caso do flúor, foi necessário obtê-lo primeiro. No caso de uma usina industrial é aconselhável dispor de alguns cilindros de flúor para se fazer a passivação das linhas, válvulas, cilindros e equipamentos.

### 11.6 – Garantia de Qualidade e Equipe de Emergência

Simultaneamente à construção e operação das unidades pilotos, vem o IPEN, há anos, cuidando do estabelecimento de novos métodos ou da adaptação de métodos já tradicionais, para o controle da garantia dos vários produtos envolvidos ou produzidos. Preparam-se um "Manual Analítico" onde os métodos em uso são descritos com pormenores. Entre os vários controles já estabelecidos estão a determinação da composição química do eletrólito e do seu ponto de fusão.

Destaca-se, ainda, a necessidade de uma equipe de emergência treinada, para os primeiros socorros, tendo já o IPEN boa prática neste particular (já ocorreram pequenos acidentes com HF). Já se dispõe também de um primeiro manual de cuidados especiais para flúor, HF anidro e ácido fluorídrico.

## 12 – UNIDADE PILOTO PARA A GERAÇÃO DE FLÚOR NO IPEN

A Figura 1 mostra o esquema geral da unidade piloto de geração de flúor elementar instalada e em operação no IPEN. A Figura 2 mostra a vista superior e corte da célula.

Como já mencionado no texto, todo o flúor gerado e purificado tem sido usado para a fluoração de  $UF_4$  na produção de  $UF_6$ . As primeiras gerações de flúor eram suficientes para uma obtenção de 300 g  $UF_6$ /hora, passando ultimamente à produção de 700 g  $UF_6$ /hora. A meta é chegar a operar a célula em 400 A.

### ABSTRACT

~~This paper describes~~ The construction, installation and operation of a pilot for electrolytic generation of elemental fluorine.

The 400 A monel electrolytic cell is heated by a water jacket. The electrolyte has the composition:  $KF \cdot 1.8 - 2.0 HF$  that is maintained by intermittent addition of gaseous HF. Pre-electrolysis is made using nickel anodes which are then exchanged by non-graphitized carbon ones.

Systems for purification of elemental fluorine by cryoscopy and absorption of HF, compression and storage for fluorine are described. Pure fluorine is used for the preparation of uranium hexafluoride.

Identification of problems and difficulties and their solution are pointed out.

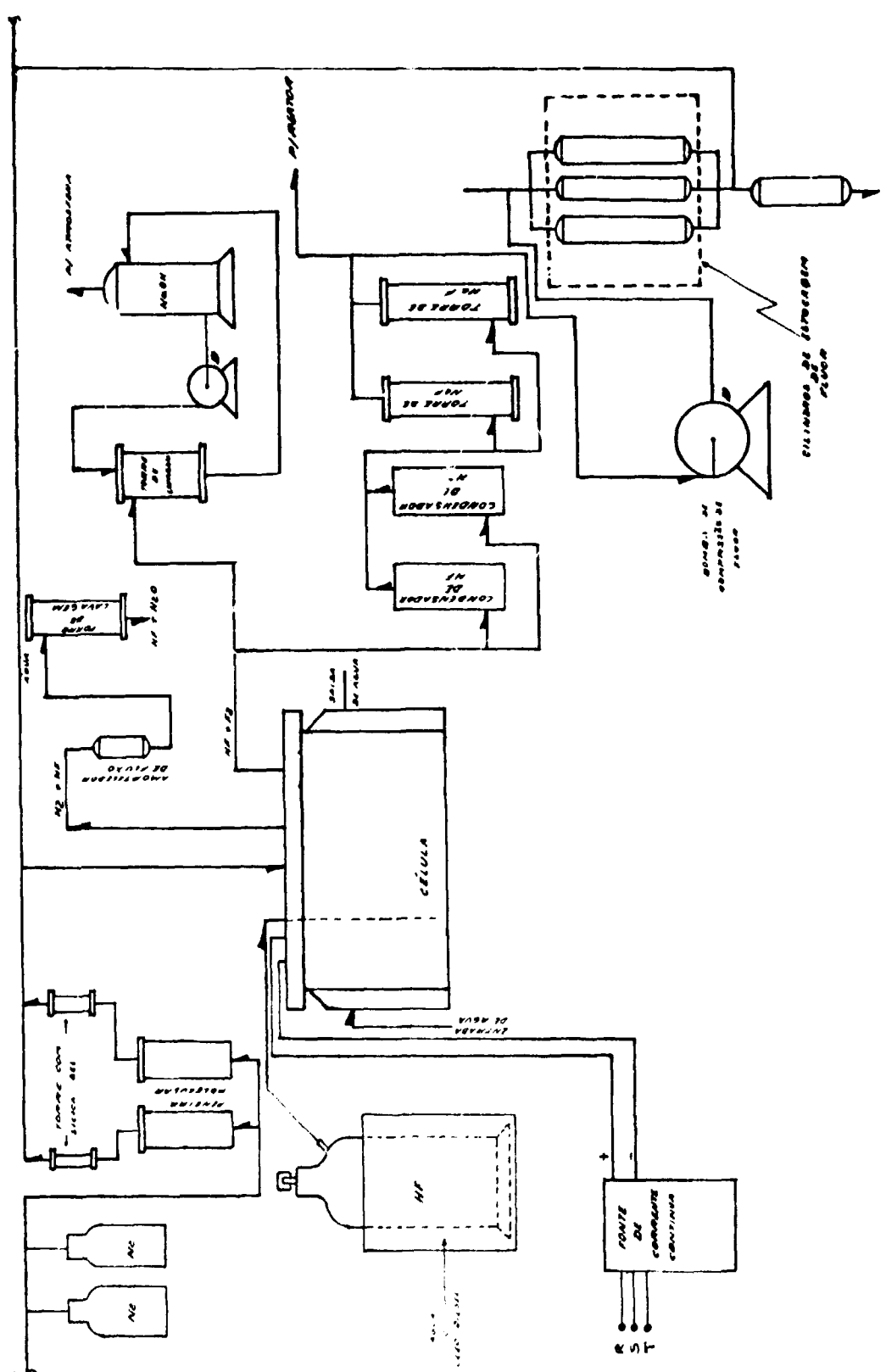


Figure 1

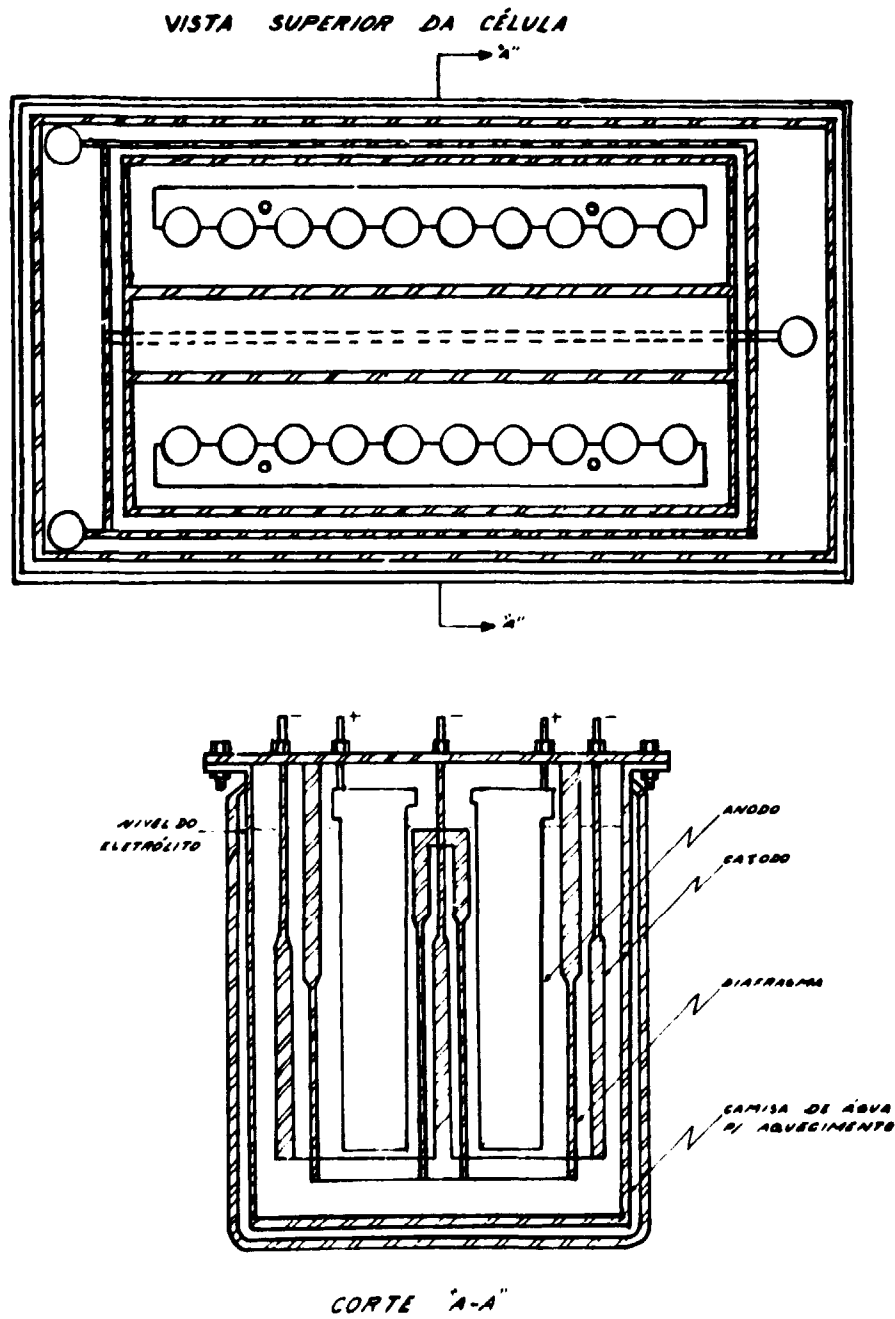


Figura 2



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\***

1. COTTON, F. A. & WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry*. 3. ed. New York, Interscience, 1972
2. RING, R. J. & ROYSTON, D. *A review of fluorine production facilities*. Lucas Heights, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Sep. 1973.
3. ROYSTON, D. & RING, R. J. The production of fluorine. *At. Energy Aust.*, 20(3):14-19, 1977.
4. SLESSER, C. ed. & STUART, R. S. ed. *Preparation, properties, and technology of fluorine and organic fluoro compounds*. New York, Mc Gran-Hill, 1951. (Manhattan project technical section)

---

(\*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11 049 – Pinheiros  
CEP 05508  
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011  
Endereço Telegráfico – IPENUCLEAR  
Telex – (011) 23592 - IPEN - BR