

Karel Lutar, Andrej Šmalc, Anton Zemljič
Institut "Jožef Stefan",
Univerza Edvarda Kardelja v Ljubljani
Jamova 39, 61000 Ljubljana

PROIZVODNJA URANOVEGA HEKSAFLUORIDA S TLAČNIM FLUORIRANJEM
URANOVEGA TETRAFLUORIDA Z ELEMENTARNIM FLUOROM

PRODUCTION OF URANIUM HEXAFLUORIDE BY FLUORINATION OF URANIUM TETRA-
FLUORIDE WITH ELEMENTAL FLUORINE UNDER PRESSURE

POVZETEK - V uvodu je kratko opisana dejavnost odseka za kemijo fluora IJS od proizvodnje elementarnega fluora v polindustrijskem merilu do raziskav v zvezi s tehnologijo urana. V nadaljevanju je podrobneje opisana nova metoda pridobivanja uranovega heksafluorida s fluoriranjem uranovega tetrafluorida z elementarnim fluorom pod tlakom.

ABSTRACT - In the introduction a brief description of some activities of the fluorine chemistry department at the J. Stefan Institute is given - from the production of elemental fluorine to the investigations in the field of uranium technology. Furthermore, a new method for the production of uranium hexafluoride is described more in detail. The method is based on the fluorination of uranium tetrafluoride with elemental fluorine under pressure.

1. UVOD

Odsek za kemijo fluora je bil osnovan pred več kot 30 leti z namenom, da se obvlada domača proizvodnja uranovega heksafluorida v laboratorijskem merilu kot osnova za morebitno kasnejšo industrijsko proizvodnjo te spojine.

Uranov heksafluorid se dobi z reakcijo med uranovim tetrafluoridom in elementarnim fluorom, zato je bilo treba razviti najprej tehnologijo pridobivanja elementarnega fluora. Obenem s tem je bilo potrebno obvladati tudi zahtevno tehniko dela z elementarnim fluorom, saj je znano, da je prav fluor izmed vseh elementov najreaktivnejši. Posledica te velike reaktivnosti je tudi razmeroma omejena izbira dovolj odpornih konstrukcijskih materialov za izdelavo ustreznih aparatur. Na osnovi izkušenj, ki smo jih dobili pri konstrukciji in izdelavi manjših elektroliznih celic

za proizvodnjo fluora (20-amperske⁽¹⁾ oziroma 80-amperske⁽²⁾) smo konstruirali in izdelali polindustrijsko 120 ampersko elektrolizno celico⁽³⁾. Ta celica se je zelo dobro izkazala in bo lahko uspešno služila kot osnova za kasnejšo konstrukcijo industrijske tj. 1000-2000 amperske celice. Celica proizvede pri polni obremenitvi okrog 80 g fluora na uro. Pri diskontinuirnem načinu dela z občasno regeneracijo elektrolita lahko celica neprekinjeno obratuje okrog 7000 amper-ur, pri načinu s sprotno regeneracijo elektrolita, ki pride v poštev pri večjih potrebah po fluoru, pa lahko celica obratuje brez prekinitev.

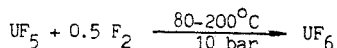
Vzporedno s tem smo razvijali tudi tehnologijo proizvodnje ADU, uranovega dioksida in tetrafluorida, ki predstavljajo vmesne proizvode pri proizvodnji uranovega heksafluorida.

Uranov dioksid dobivamo z redukcijo ADU v toku vodika pri 650-820°C, uranov tetrafluorid pa s hidrofluoriranjem uranovega dioksida z vodikovim fluoridom pri 450-480°C. Postopek proizvodnje UO_2 in UF_4 je šaržen in je pri nas razvit v večjem laboratorijskem merilu.

Industrijska proizvodnja uranovega heksafluorida temelji na reakciji med uranovim tetrafluoridom in elementarnim fluorom, ki poteka pri temperaturi 450-500°C in atmosferskem tlaku. Danes se uporabljata v glavnem dve vrsti reaktorjev: plamenski, ki je v rabi predvsem v ZDA (vse družbe razen Allied Chemical Co.), Kanadi (Kerr McGee) in Franciji (Comurhex), ter reaktor s fluidiziranim slojem, ki ga uporabljajo v Angliji (BNFL), v ZDA pa družba Allied Chemical Co.⁽⁴⁾

Nuklearna čistota uranovega heksafluorida se doseže bodisi z ekstrakcijo v fazi proizvodnje nuklearno čiste soli ali pa se kar tehnični koncentrat urana predela do uranovega heksafluorida in se šele ta očisti s frakcionirano destilacijo⁽⁴⁾.

V našem laboratoriju pa smo razvili metodo tlačnega fluoriranja uranovega tetrafluorida z elementarnim fluorom pri višjih temperaturah, ki poteka v dveh stopnjah. V prvi stopnji se uranov tetrafluorid fluorira z elementarnim fluorom pod tlakom do 10 bar in pri temperaturi 80°C do uranovega pentafluorida, v drugi stopnji pa poteka fluoriranje pri temperaturi do okrog 200°C, tako da poteče reakcija do heksafluorida, torej:



Bistvo postopka je v tem, da v prvi stopnji nastali uranov pentafluorid ni hlapen, medtem ko se večina nečistoč, ki jih vsebuje tehnični koncentrat (npr. V, Mo idr.) že pri temperaturi 80°C fluorira do hlapnih fluoridov, ki jih lahko po končani reakciji odstranimo z enostavnim odčrpanjem in šele potem izvedemo drugo stopnjo tj. fluoriranje očiščenega uranovega pentafluorida do heksafluorida. Dobra stran tega postopka je tudi ta, da reakcija poteka pri nižji temperaturi. To je ugodno ne le z energetskega stališča temveč tudi zato, ker lahko pri višjih temperaturah pride do nastajanja t.i. vmesnih fluoridov urana (U_2F_9 , U_4F_{17}). Ti imajo tališče pod 400°C , zato povzročajo sintranje in s tem nižji izkoristek reakcije.

V okviru tega dela smo raziskovali vplive nekaterih lastnosti izhodnega uranovega tetrafluorida in različnih dodatkov na potek reakcije v obeh stopnjah.

2. EKSPERIMENTALNI DEL

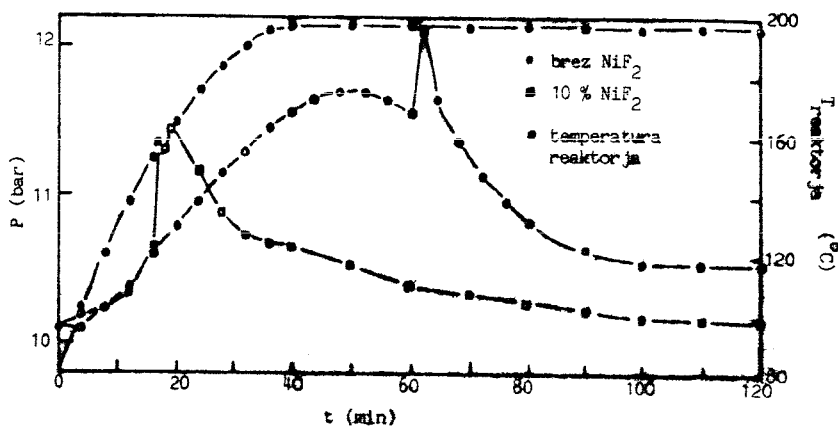
Konstruirali smo večjo laboratorijsko napravo, v kateri lahko fluoriramo do 1 kg UF_4 v eni šarži. Aparatura sestoji iz horizontalne cevi, katere večji del je obdan s tekočinskim grelnim plaščem, v njem pa se nahaja rotirajoča reakcijska cev z uranovim tetrafluoridom. V drugem delu cevi je nameščen hladilnik, skozi katerega kroži alkohol, ohlajen na $-20 \pm 5^\circ\text{C}$. Dovodna cev za fluor sega do konca rotirajoče reakcijske cevi. Nastali uranov heksafluorid gre skupaj s prebitnim fluorom preko hladilnika, kjer se kondenzira, fluor pa odčrpavamo z obtočno črpalko in ga vračamo v reakcijsko cev. Zreagirani fluor ves čas sproti nadomeščamo z novim, tako da reakcija poteka pri stalnem tlaku. Kot grelno tekočino uporabljamo etilenglikol. Pri drugi stopnji reakcije deluje grelni plašč kot vrelni termostat, tako da se na ta način odvaža sproščena reakcijska toplota.

Prvo stopnjo reakcije vodimo pri stalni temperaturi 80°C , dokler tlak v reaktorju ne ostane konstanten. Prebitni fluor in morebitni nastali uranov heksafluorid skupaj s hlapnimi fluoridi nečistoč nato odčrpamo in

napolnimo reaktor s svežim fluorom prav tako do tlaka 10 bar. Temperaturo grelnega plašča nato postopoma dvignemo od 80°C na 200°C ter segrevamo reaktor pri tej temperaturi dokler se tlak v njem ne ustali.

3. UGOTOVITVE IN SKLEPI

- 3.1. Večja specifična površina izhodnega uranovega tetrafluorida neugodno vpliva na potek reakcije, saj zaradi povečane reakcijske hitrosti pride do lokalnega pregrevanja šarže v prvi stopnji. To ima po eni strani za posledico nezaželeno nastajanje uranovega heksafluorida že v prvi stopnji, po drugi strani pa pride zaradi lokalno zvišane temperature do sintranja, kar neugodno vpliva na potek reakcije v drugi stopnji.
- 3.2. Vsebnost vlage v izhodnem uranovem tetrafluoridu neugodno vpliva na izkoristek reakcije zaradi nastajanja nenlapnega UO_2F_2 in s tem manjšega izkoristka uranovega heksafluorida.
- 3.3. Dodatek vodikovega fluorida ugodno vpliva na potek reakcije v prvi stopnji, saj že v množini 0.5 mol % močno zmanjša nastajanje uranovega heksafluorida.
- 3.4. Dodatek NiF_2 k izhodnemu UF_4 prav tako ugodno vpliva na potek reakcije in močno zmanjša nastajanje uranovega heksafluorida v prvi stopnji reakcije, medtem ko v drugi stopnji reakcijo katalizira, tako da se reakcija sproži že pri znatno nižji temperaturi ($120\text{--}150^{\circ}\text{C}$) kot pa v primeru brez dodatka NiF_2 (gl. sliko 1).



Slika 1: Vpliv NiF_2 na potek reakcije med UF_4 in F_2 v drugi stopnji

4. LITERATURA

- 1) J. Slivnik and A. Zemljič, Reports J. Stefan Institute, 5 (1958) 49
- 2) J. Slivnik, A. Šmalc and A. Zemljič, Vestn. Slov. Kem. Drus., 9 (1962) 61
- 3) J. Slivnik, A. Šmalc and A. Zemljič, Vestn. Slov. Kem. Drus., 12 (1965) 17
- 4) P.G. Alfredson, Papers presented to the AAEC Symposium on Uranium Processing, Lucas Heights 1972, AAEC/E 238, Sept. 1972