

KfK 3332
April 1982

Bedeutung der radiolytischen Selbstzersetzung von Uranhexafluorid bei der Anreicherung von Uran-235 nach dem Trenndüsenverfahren

E. W. Becker, W. Bier, P. Hagmann, F. Mikosch
Institut für Kernverfahrenstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Kernverfahrenstechnik

KfK 3332

Bedeutung der radiolytischen Selbstzersetzung von Uranhexafluorid bei der
Anreicherung von Uran-235 nach dem Trenndüsenverfahren

E.W. Becker, W. Bier, P. Hagmann*), F. Mikosch

*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (T.H.)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Bedeutung der radiolytischen Selbstzersetzung von Uranhexafluorid bei der Anreicherung von Uran-235 nach dem Trenndüsenverfahren

Zusammenfassung

Bei der Anreicherung von ^{235}U nach dem Trenndüsenverfahren wird gasförmiges Uranhexafluorid im Gemisch mit H_2 bzw. He verwendet. Für eine Prognose des Langzeitverhaltens der Trennelemente interessierte die Frage, ob die radioaktive Strahlung des Urans zu einer merklichen Zersetzung des UF_6 unter Bildung fester Uranverbindungen führt. Beim Betrieb einer Kreislaufapparatur in der das Verhältnis von Uraninventar zu Trennelementschlitzlänge um mehrere Größenordnungen höher lag als bei einer technischen Trenndüsenstufe, wurden deutliche Ablagerungen staubartiger Uranverbindungen im Trennelement schon nach einem Tag beobachtet. Der Effekt war innerhalb der Fehlergrenze von der Art des Zusatzgases unabhängig. Bei Verwendung von He konnte die Staubbildung schon durch einen Zusatz von 0,06 Mol% F_2 verhindert werden. Die sorgfältige Ausschaltung aller anderen denkbaren Staubquellen und eine Abschätzung der möglichen Strahlenwirkung lassen den Schluß zu, daß der beobachtete Effekt auf der radiolytischen Selbstzersetzung des UF_6 beruht. Die Verstaubung des Trennelements hängt stark von der mittleren Verweilzeit des UF_6 im Vorratsbehälter ab. Die Bedeutung der Verweilzeit ist damit zu erklären, daß dieser Parameter den Agglomerationsgrad, d.h. die Teilchengröße des gebildeten Staubes bestimmt und die Verbindungsleitung zwischen Vorratsbehälter und Trenndüsenstufen als ein in seiner Wirksamkeit von der Teilchengröße abhängiges Filter wirkt. Eine Analyse der Transportvorgänge und entsprechende Versuche lassen erwarten, daß sich die durch Radiolyse gebildeten festen UF_6 -Zersetzungsprodukte in einer technischen Trenndüsenstufe falls erforderlich durch ein Filter mit geringem Druckabfall von den Trennelementen fernhalten lassen.

Importance of Radiolytic Decomposition of Uranium Hexafluoride in the Course of Uranium-235 Enrichment under the Separation Nozzle Method

Abstract

In ^{235}U enrichment under the separation nozzle method gaseous uranium hexafluoride is used in a mixture with H_2 or He . To predict the long-term behavior of the separation elements the question was of interest whether the radioactive radiation of uranium causes UF_6 to undergo significant decomposition while forming solid uranium compounds. In the operation of an apparatus in which the ratio of uranium inventory to slit length of the separation elements was greater by several orders of magnitude than in a commercial scale separation nozzle stage, significant depositions of dusty uranium compounds in the separation element were observed already after one day. Within the limits of error, the effect was independent of the kind of auxiliary gas used. In case of helium, dust deposition could be avoided by addition of not more than 0,06 mol% of F_2 . Careful elimination of all other possible dust sources and an estimate of the conceivable radiation effect permit to conclude that the dust results from the radiolytic decomposition of UF_6 . Dust deposition in the separation element greatly depends on the mean residence time of UF_6 in the reservoir. The importance of the residence time can be explained by the fact that this parameter determines the

degree of agglomeration, i.e., the particle size of the dust produced and that the line connecting the reservoir with the separation nozzle system acts as a filter whose efficiency is dependent on the particle size. From an analysis of the transport processes and from corresponding experiments it can be expected that a filter with a low pressure drop will keep away all solid products resulting from radiolytic decomposition of UF_6 from the separation elements of a commercial separation nozzle stage.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Überblick	1
2. Trenndüsensystem und Kreislaufapparatur	5
3. Experimente	13
3.1 Vergleich der Trennelementverstaubung bei H_2/UF_6 - und He/UF_6 -Gemischen	13
3.2 Abhängigkeit der Trennelementverstaubung von der Verweilzeit des Gasgemisches im Vorrats- behälter	14
3.3 Verhinderung der Trennelementverstaubung bei He/UF_6 -Gemischen durch Zusatz von Chlortri- fluorid und Fluor	16
4. Mechanismus der Staubentstehung	20
4.1 Staubentstehung durch radiolytische Selbstzersetzung von UF_6	20
4.2 Ausschließung anderer Staubquellen	24
5. Bedeutung der Agglomeration für den Transport und die Ablagerung des Staubes	28
6. Diskussion der Ergebnisse	34
7. Literatur	37

1. Einleitung und Überblick

Bei dem im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten Trenndüsenverfahren zur Anreicherung von Uran-235 /1/ erfolgt die Isotopentrennung unter dem Einfluß der massenabhängigen Zentrifugalkräfte in einer gekrümmten Strömung einer Mischung aus gasförmigem Uranhexafluorid und Wasserstoff bzw. Helium. Durch das in großem molarem Überschuß angewendete leichte Zusatzgas wird die für die Isotopentrennung maßgebliche Strömungsgeschwindigkeit des UF_6 stark erhöht. Da der optimale Gasdruck zu den charakteristischen Abmessungen der schlitzförmigen Trenndüsenysteme umgekehrt proportional ist und der auf den Produktstrom bezogene Investitionsaufwand einer Trenndüsenanlage mit steigendem Gasdruck stark abnimmt, werden die charakteristischen Abmessungen der Trenndüsenysteme so klein wie möglich gewählt.

Bei der in Brasilien im Bau befindlichen Trenndüsen-Vorlaufkaskade /2/ beträgt die Weite des Abschälerschlitzes, durch den die schwere Fraktion abgesaugt wird, 20 μm . Für den geplanten Ausbau der Vorlaufkaskade zur Demonstrationsanlage ist eine Reduktion der Abschälerweite auf 10 μm vorgesehen. Inzwischen wurde ein neues Herstellungsverfahren für Trenndüsenysteme entwickelt, mit dem eine wirtschaftliche Massenproduktion bei einer Abschälerweite von nur 3,5 μm möglich erscheint /3/. Dieses Verfahren soll spätestens ab 1985 für den Bau kommerzieller Trenndüsenanlagen eingesetzt werden und eine Anhebung des mittleren Gasdrucks auf etwa 1 bar ermöglichen.

Die Verkleinerung der charakteristischen Abmessungen der Trenndüsenysteme erhöht naturgemäß deren Empfindlichkeit gegenüber festen, vom Gasstrom mitgetragenen Verunreinigungen. Diese können sich im Trennelement ablagern und dadurch die Trennleistung verschlechtern. Die bei einem Störfall gegebenenfalls eintretende Verschmutzung der Trennelemente durch UF_6 -Hydrolysestaub und die Möglichkeiten zur naßche-

mischen Reinigung verstaubter Trennelemente wurden in einer früheren Arbeit untersucht /4/. Zur Vermeidung einer Verschmutzung der Trennelemente durch den beim Aufbau der Trennstufen eingeschleppten Staub genügt es nach den bisher vorliegenden Erfahrungen, die Stufen vor dem Einsetzen der Trennelementkörbe für einige Stunden mit einem vorübergehend eingebauten Filtereinsatz und einem Inertgasgemisch zu betreiben /5/.

Beim anschließenden Dauerbetrieb der Stufe ohne Filter beobachtet man eine langsame Verschlechterung der Trennleistung, die sich auf die Ablagerung von UF_6 -Zersetzungsprodukten in den Trennelementen zurückführen läßt. Als Gegenmaßnahme ist der Einbau eines den Trennelementen dauernd vorgeschalteten Filters vorgesehen. Da der Druckabfall eines solchen Filters jedoch empfindlich in den für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wichtigen Energieverbrauch eingeht, sind seiner Dimensionierung enge Grenzen gesetzt.

Eine empirische Optimierung des Filters ohne Kenntnis des Verstaubungsmechanismus ist wenig erfolgversprechend, da die Verstaubungseffekte bei den heute verwendeten Trennstufen im normalen Dauerbetrieb so gering sind, daß mit einer einigermaßen sicheren Aussage über den Erfolg oder Mißerfolg einer Maßnahme jeweils erst nach einer Betriebszeit in der Größenordnung von 1000 Stunden zu rechnen ist. Darüberhinaus wäre es kaum möglich, von den heute bei relativ niedrigem Druck gewonnenen Ergebnissen auf die später bei wesentlich höherem Druck zu erwartenden Effekte zu schließen.

Als Ursache der sehr langsamen Verstaubung kommt u.a. die radiolytische Selbstzersetzung des UF_6 in Frage. Ein direkter Nachweis dieses Effektes ist bisher nicht bekannt geworden. Seine Existenz kann jedoch aus Versuchen abgeleitet werden, bei denen dem UF_6 Radon zugesetzt wurde /6/. Da mit einer starken Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Intensität der Strahlung und anderen experimentellen

Randbedingungen gerechnet werden muß*), sollte in der vorliegenden Arbeit die Bedeutung der radiolytischen Selbstzersetzung des Uranhexafluorids bei der Anreicherung von Uran-235 nach dem Trenndüsenverfahren unter den für das Verfahren charakteristischen Bedingungen untersucht werden.

Bei einer auf der radiolytischen Selbstzersetzung des UF_6 beruhenden Verstaubung der Trennelemente ist zu erwarten, daß die Verstaubungsgeschwindigkeit in dem Maße zunimmt, wie das Verhältnis von Staub produzierendem UF_6 -Inventar zu Trennelement-Schlitzlänge vergrößert wird. Die Untersuchungen wurden daher mit einer Kreislaufapparatur durchgeführt, in der dieses Verhältnis um 3-4 Größenordnungen höher lag als bei einer technischen Trennstufe. Die Verstaubungseffekte konnten dadurch so stark beschleunigt werden, daß sie in relativ kurzer Zeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu beobachten waren.

Es wurde gefunden, daß unter den in der Kreislaufapparatur vorliegenden Betriebsbedingungen neben der radiolytischen Selbstzersetzung des UF_6 kein weiterer Staub-produzierender Effekt zu erkennen ist. Die Verstaubungsrate ist innerhalb der Fehlergrenze von der Art des Zusatzgases (H_2 bzw. He) unabhängig, dagegen wird sie stark von der mittleren Verweilzeit des UF_6 im Vorratsbehälter beeinflusst. Die Bedeutung der Verweilzeit läßt sich damit erklären, daß dieser Parameter den Agglomerationsgrad, d.h. die Teilchengröße des gebildeten UF_5 -Staubes bestimmt, und daß die Verbindungsleitung zwischen Vorratsbehälter und Trenndüsen system als ein in seiner Wirksamkeit von der Teilchengröße abhängiges Filter wirkt.

*) Ein starker Einfluß der experimentellen Randbedingungen auf die Reaktionsausbeute wurde beispielsweise bei der photochemischen Zersetzung von UF_6 mit UV-Licht beobachtet (vgl. z.B. /7/).

Obwohl das bei der Radiolyse von UF_6 als Endprodukt zu erwartende feste UF_5 bei Zimmertemperatur von molekularem Fluor kaum angegriffen wird, erweist sich F_2 bei Helium als Zusatzgas*) schon in kleinen Konzentrationen als praktisch brauchbares Staubverhinderungsmittel. Der Effekt läßt sich mit einer Reaktion des molekularen Fluors mit dem bei der Radiolyse des UF_6 primär gebildeten UF_5 -Radikal erklären.

Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse kann damit gerechnet werden, daß die beim Betrieb technischer Trenndüsenstufen ohne Filter beobachtete langsame Verschlechterung der Trennleistung zumindest teilweise auf der radiolytischen Selbstzersetzung des UF_6 beruht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die grundsätzliche Eignung eines Sintermetallfilters zum Abfangen von Radiolysestaub demonstriert. Die Frage, ob ein Betrieb mit Helium und Fluorzusatz ohne Filter einem Betrieb mit Wasserstoff und Filter vorzuziehen ist, wird sich erst nach der Langzeiterprobung eines anhand der vorliegenden Arbeit optimierten Filters in einer technischen Trenndüsenstufe beantworten lassen.

*) Bei Wasserstoff ist ein F_2 -Zusatz wegen der Gefahr einer spontanen Reaktion der beiden Gase nicht ohne weiteres möglich. Wegen des Konzentrationsbereiches, in dem mit einer spontanen Reaktion von H_2/F_2 -Gemischen zu rechnen ist, vgl. z.B. /8/.

2. Trenndüsen-System und Kreislaufapparatur

Das Schema des für die Verstaubungsversuche benutzten Trenndüsen-Systems ist in Abb.1 dargestellt. Das Ausgangsgasgemisch, bestehend aus UF_6 und H_2 bzw. He in großem molarem Überschuß, tritt mit dem Druck p_0 in die Trenndüse ein. Es expandiert längs der Umlenkwand mit dem Krümmungsradius r_a auf den Druck p_1 bzw. p_s und wird am Ende der Umlenkung durch einen Abschäler in die an ^{235}U angereicherte leichte und die an ^{235}U verarmte schwere Fraktion aufgeteilt.

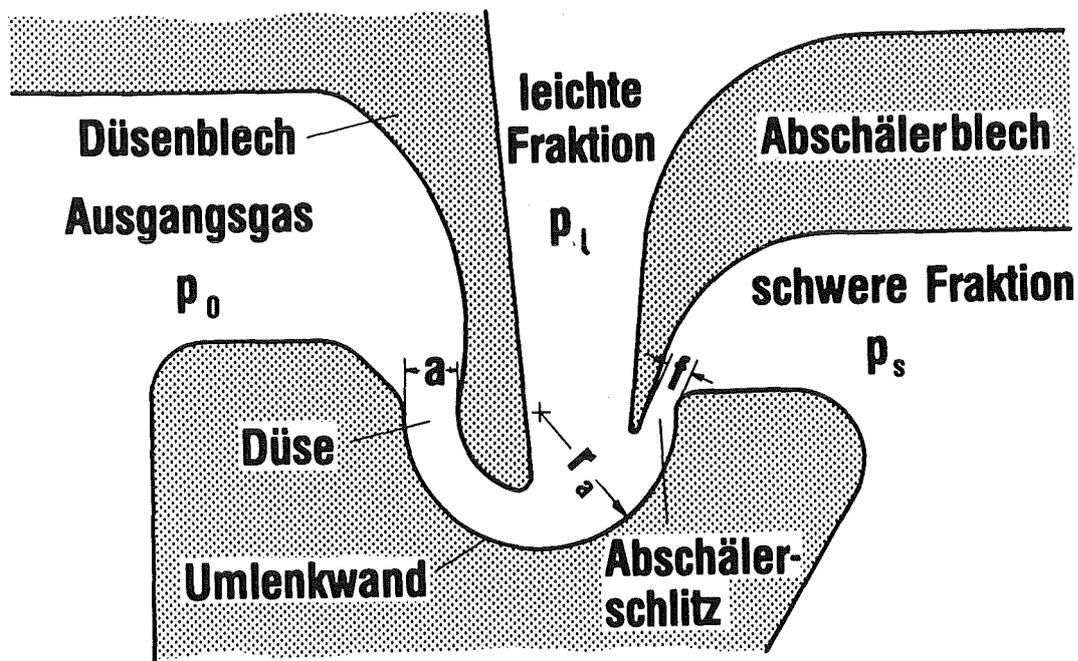


Abb.1: Schema des für die Versuche benutzten Trenndüsen-Systems mit den verwendeten Bezeichnungen (a =Düsenweite, f =Abschälerweite, r_a =Krümmungsradius der Umlenkwand).

Es wurde ein technisches Trenndüsenelement mit einem Umlenkradius $r_a=100\ \mu\text{m}$ und einer Abschälerweite $f=20\ \mu\text{m}$ verwendet, wie es von der Fa. Siemens-AG, München, für die Trenndüsen-Vorlaufkaskade /2/ durch Stapeln photoätzter Metallfolien hergestellt wird.

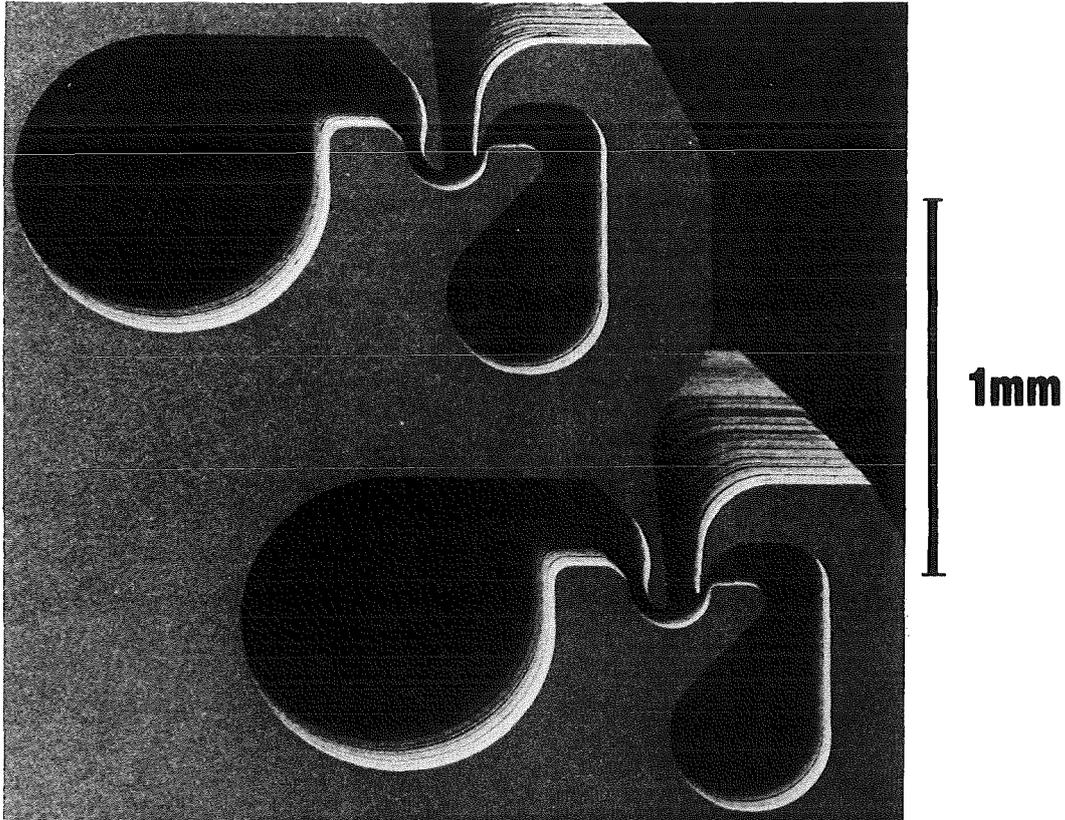


Abb.2: Ausschnitt eines für die Verstaubungsversuche benutzten technischen Trenndüsenelementes mit zwei Trenndüsenystemen samt Zuleitungen für das Ausgangsgas und Ableitungen für die schwere Fraktion (Hersteller: Siemens-AG).

Abb.2 zeigt einen mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommenen Ausschnitt eines solchen Folienstapels, bei dem neben den Trenndüsenystemen die Zuleitungen für das Ausgangsgas und die Ablei-

tungen für die schwere Fraktion zu erkennen sind. In der mit stärkerer Vergrößerung aufgenommenen Abb.3 erkennt man die Stapelstruktur.

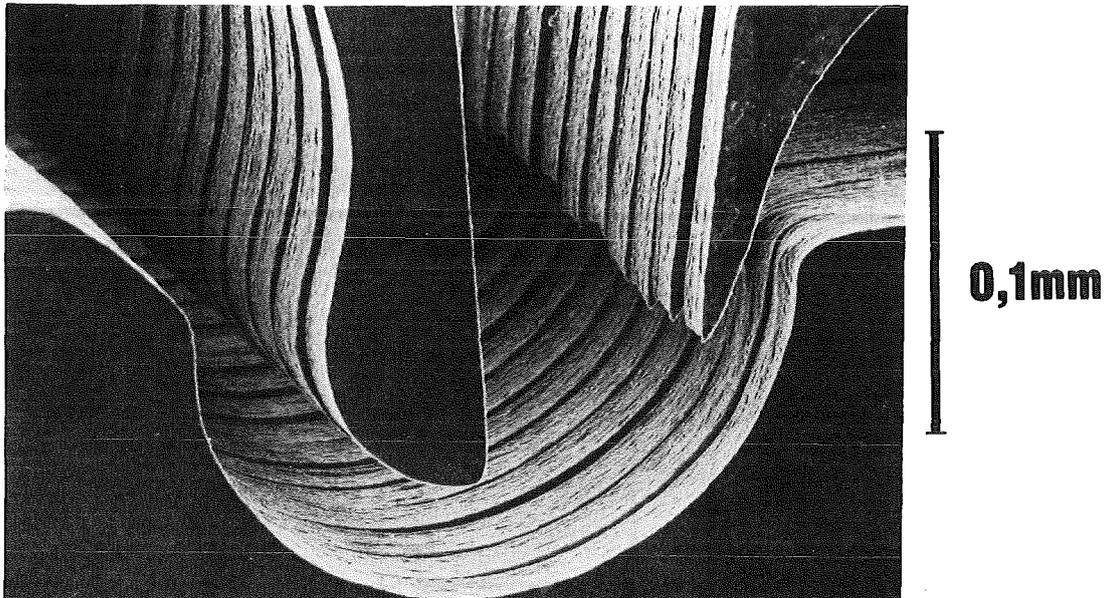


Abb.3: Vergrößerte Darstellung eines Trenndüsen systems, bei der die Stapelstruktur zu erkennen ist.

Die mit gelochten Abdeckplatten versehenen Folienstapel ("Trennelement-Chips") wurden in die Trennkammer der Kreislaufapparatur eingebaut, deren Fließbild aus Abb.4 hervorgeht.

Die Anlage hat einen Vorratsbehälter von 850 l Inhalt. Er kann in den Kreislauf integriert oder mit einer Bypassleitung umgangen werden. Der Einlaßdruck p_0 wird mit dem Ventil V_0 , die Absaugdrücke der leichten und schweren Fraktion werden mit den Ventilen V_{1s} und V_s eingeregelt. Nach der Trennkammer werden die leichte

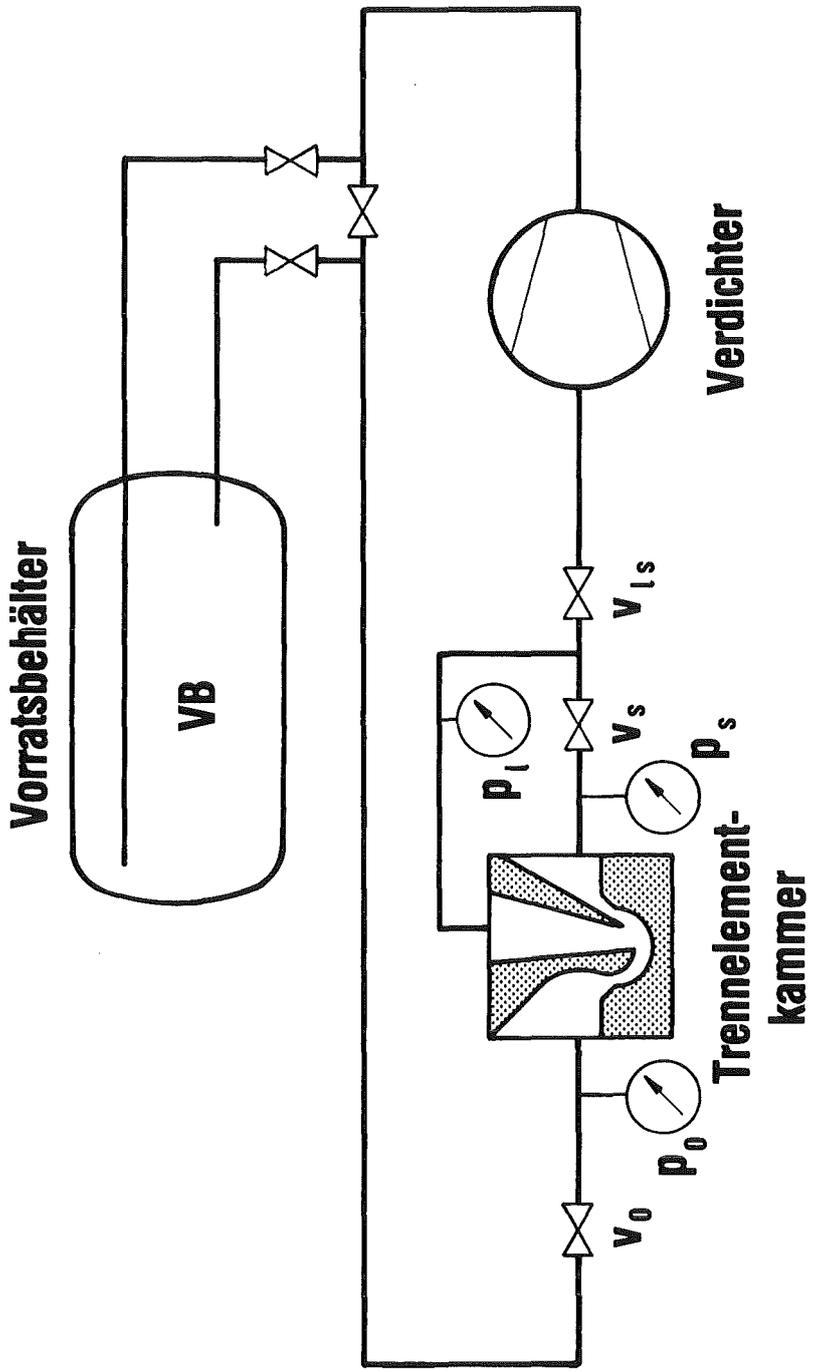


Abb. 4: Fließbild der Kreislaufapparatur

und schwere Fraktion wieder vermischt, vom Verdichter angesaugt*) und auf den Behälterdruck komprimiert. Die Apparatur kann durch eine mit Fomblinöl[®] gefüllte Pumpe**) mit 3 vorgeschalteten, durch flüssigen N₂ gekühlten Fallen auf $<10^{-2}$ mbar evakuiert werden.

Der Vorratsbehälter ist aus AlMg3 und die übrigen Teile der Apparatur sind aus Edelstahl gefertigt. Die Rohrleitungen und die sonstigen Anlagenkomponenten sind mit Flanschen verbunden, die mit Kupferdichtungen bestückt sind. Alle in der Apparatur eingesetzten Ventile***) sind mit Metall-Faltenbälgen gedichtet. Die Drücke in den Verfahrensgasleitungen werden durch elektrische Absolutdruckaufnehmer****) sowie durch parallelgeschaltete Manometer*****) angezeigt und zur Versuchsüberwachung mit einem Schreiber registriert. Abb.5 zeigt ein Photo der Apparatur.

Vor Beginn der Versuche wurde an der Anlage ein integraler Helium-Lecktest durchgeführt. Die Leckrate war $<2 \cdot 10^{-7}$ mbar l/s. Zur Überprüfung der Dichtheit der Anlage wurden in regelmäßigen Zeitabständen Gasproben massenspektrometrisch auf ihren Stickstoff- und Sauerstoffgehalt untersucht. Um das Einschleppen von Verunreinigungen durch die leichten Zusatzgase beim Ansetzen der Gasgemische sicher zu vermeiden, wurden reiner Wasserstoff bzw. reinstes Helium über eine Palladium- bzw. Quarzglasdiffusionszelle eingeleitet. Es wurde UF₆ der Fa. Nukem mit natürlicher Isotopenzusammensetzung verwendet, das durch Einkühlen

*) Es wurde ein trocken und berührungsfrei laufender Spiralverdichter der Fa. Normetex S.A., Pont Audemer, Frankreich, mit einer nominellen Saugleistung von 60 m³/h verwendet. Zur Frage einer möglichen Stauberzeugung durch den Verdichter siehe Abschnitt 4.2.

**) DUO 012A, A. Pfeiffer, Wetzlar GmbH.

***) UHV 016, NW 16 CF, Balzers AG., Liechtenstein.

****) Bell & Howell, Ltd., Basingstoke, England.

*****) Leybold-Heraeus GmbH & Co KG, Köln.

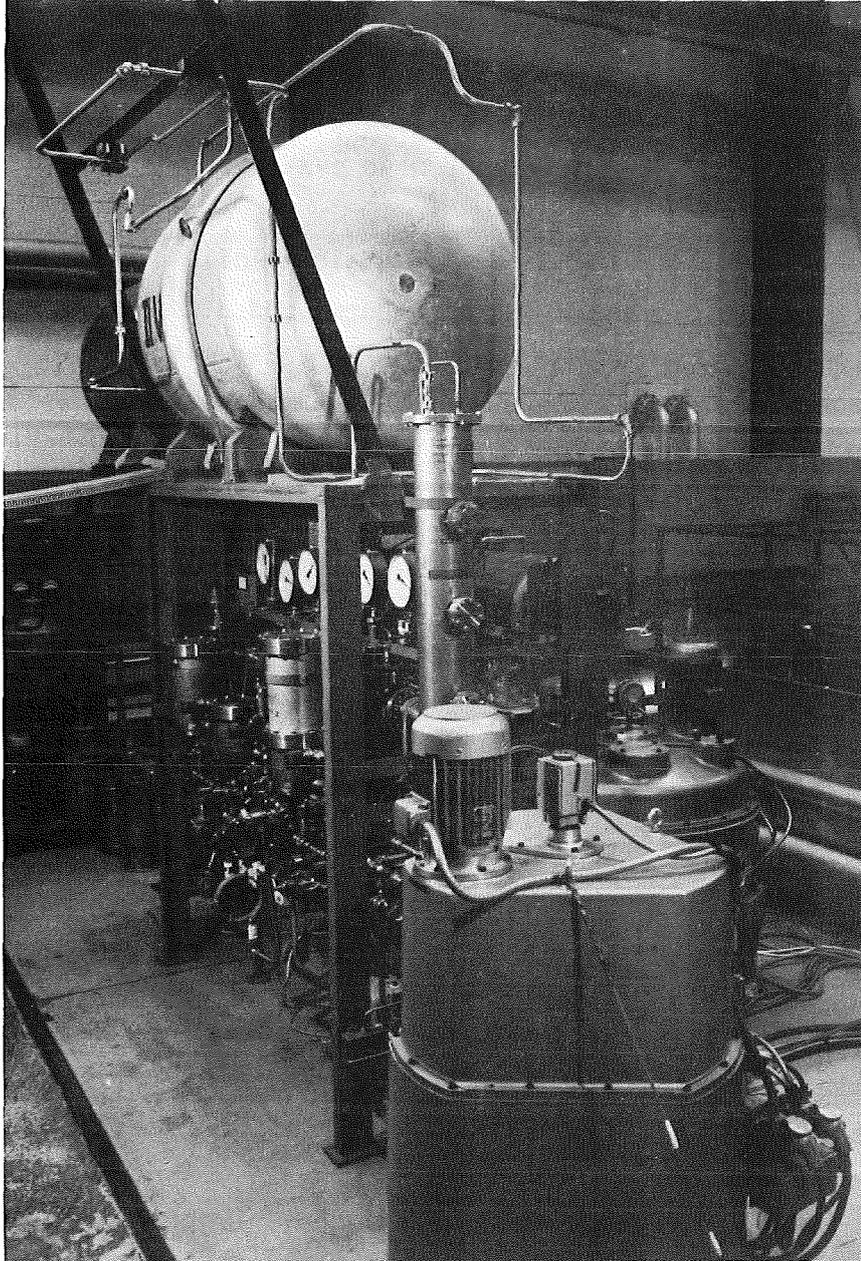


Abb.5: Ansicht der Kreislaufapparatur.

in Eiswasser und mehrmaliges Abpumpen weitgehend von den bei 0°C flüchtigen Verunreinigungen, insbesondere HF, befreit worden war.

Der UF_6 -Molenbruch des Gasgemisches wurde durch Messung des UF_6 - und des Gesamtdruckes beim Ansetzen des Gemisches bestimmt.

Da ein Drosseln des Gasstromes mit den zwischen dem Behälter und dem Trennelement liegenden Ventilen eine nicht kontrollierbare Staubabscheidung an den Ventil-Sitzen bewirkte, wurden diese Ventile im Dauerbetrieb voll geöffnet. Der Einlaßdruck p_0 war daher normalerweise praktisch gleich dem Behälterdruck. Er betrug gewöhnlich 0,9 bar. Das Expansionsverhältnis p_0/p_1 wurde mit dem Ventil V_{1S} , bei geöffnetem Ventil V_S , im Fall H_2/UF_6 auf 2,1 und im Fall He/UF_6 auf 4,0 eingestellt. Durch das höhere Expansionsverhältnis sollte bei He/UF_6 die größere Zähigkeit dieses Gemisches kompensiert werden.

Bei Vorversuchen zeigte sich, daß die Verstaubung des Trennelements schnell und reproduzierbar durch Beobachtung des sogenannten Rückstauverhältnisses charakterisiert werden kann. Es ist definiert als das Verhältnis des Druckes p_{SZ} in der schweren Fraktion bei geschlossenem Ventil V_S (Abb.4) zum Druck in der leichten Fraktion p_1 . Zweckmäßigerweise benutzt man die Abweichung von 1 und normiert auf den Anfangswert bei unverstaubtem Trennelement, wodurch sich für das "normierte" Rückstauverhältnis ergibt:

$$y(t) = [(p_{SZ}/p_1)(t)-1] / [(p_{SZ}/p_1)(t=0)-1]$$

Zur Bestimmung des Rückstauverhältnisses wurde der Einlaßdruck p_0 kurzzeitig mit dem Ventil V_0 auf den für die Isotopentrennung optimalen Wert von etwa 0,24 bar abgesenkt.

Eine Abnahme des normierten Rückstauverhältnisses zeigt eine Verstaubung des Trennelementes an. Wird kein Staub im Trennelement mehr abgelagert, bleibt $y(t)$ konstant.

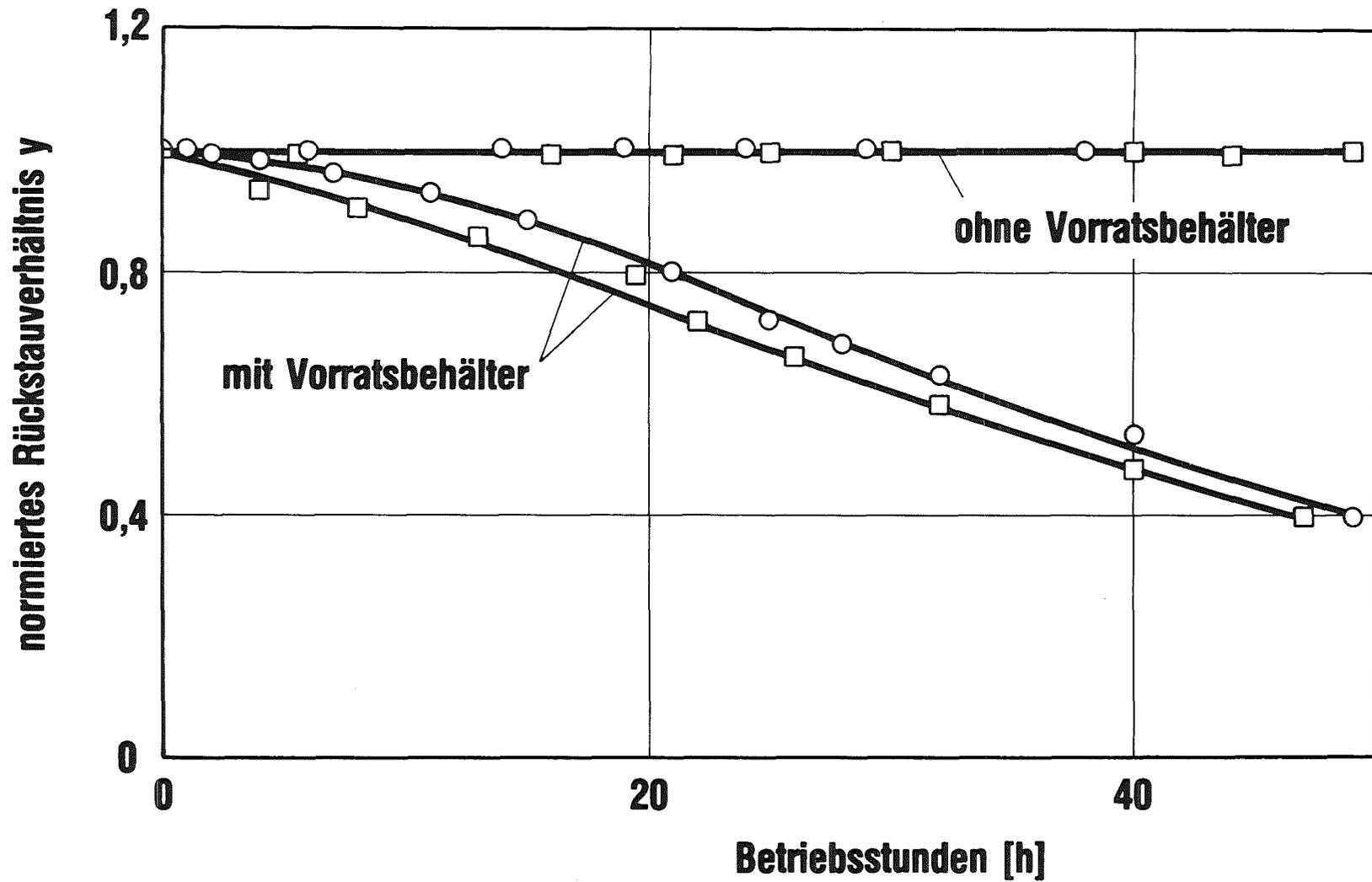


Abb.6: Zeitabhängigkeit des normierten Rückstauverhältnisses y für H_2/UF_6 (○) und He/UF_6 (□) mit und ohne Vorratsbehälter. Trennelementschlitzlänge 2,8 cm.

3. Experimente

3.1 Vergleich der Trennelementverstaubung bei H_2/UF_6 - und He/UF_6 -Gemischen

Abb.6 zeigt die Zeitabhängigkeit des normierten Rückstauverhältnisses y für H_2/UF_6 und He/UF_6 . Man bemerkt, daß y bei beiden Gemischen in etwa 40 Stunden auf die Hälfte seines Anfangswertes abgefallen ist. Aus Abb.6 geht weiterhin hervor, daß nach Überbrücken und Abschalten des Vorratsbehälters bei beiden Gemischen keine Änderung des Rückstauverhältnisses innerhalb der Versuchszeit mehr zu erkennen ist.

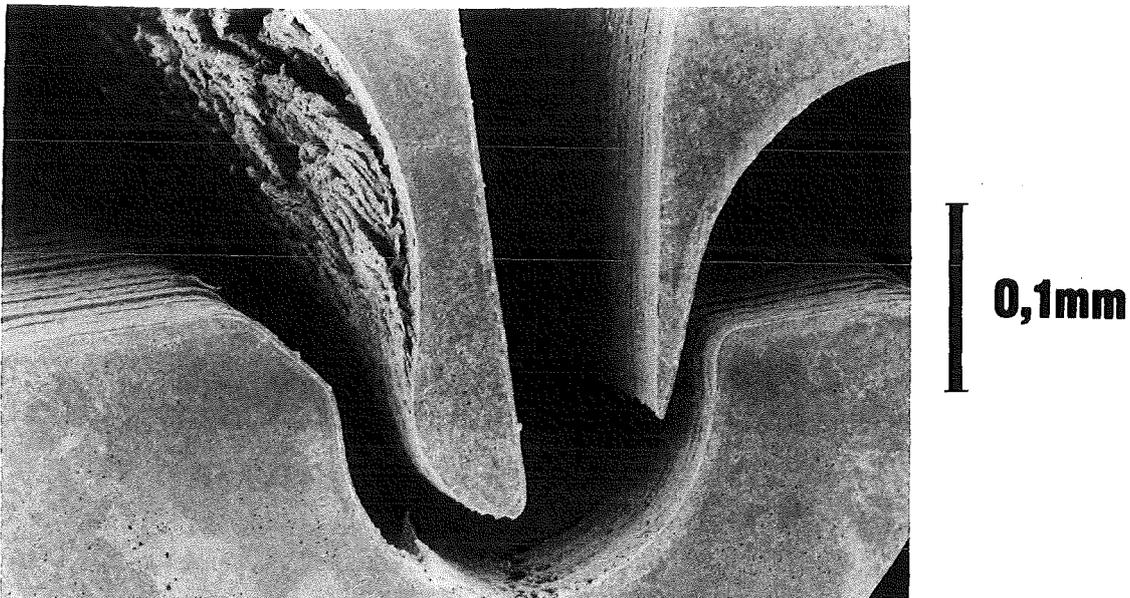


Abb.7: Trenndüsen system, dessen normiertes Rückstauverhältnis durch Betrieb mit H_2/UF_6 auf 40% seines Ausgangswertes abgesunken war.

In Abb.7 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Trenndüsen systems wiedergegeben, dessen normiertes Rückstauverhältnis durch Betrieb mit H_2/UF_6 -Gemisch auf 40% seines Ausgangswertes abgesunken war. Man bemerkt, daß ein wesentlicher Anteil des Staubes bereits auf der Zulaufseite des Düsenbleches abgeschieden wird. Im Umlenkanal deutet sich nach einem Umlenkwinkel von etwa 60° der Aufbau einer Staubbüne an.

3.2 Abhängigkeit der Trennelementverstaubung von der Verweilzeit des Gasgemisches im Vorratsbehälter

Aus Abb.6 ging u.a. hervor, daß nach Überbrücken und Abschalten des Vorratsbehälters keine Änderung des Rückstauverhältnisses mehr zu erkennen ist. Dies ist mit der Vorstellung vereinbar, daß der Staub im wesentlichen durch die radiolytische Selbstzersetzung des UF_6 entsteht. Die Staubproduktion im Behälter liegt bei diesem Mechanismus wegen des großen UF_6 -Inventars und des großen Verhältnisses von Volumen zu Oberfläche um Größenordnungen höher als in den übrigen Teilen der Apparatur.

Bei einer radiolytischen Staubentstehung ist zu erwarten, daß die Staubproduktionsrate im Behälter weitgehend unabhängig davon ist, ob bzw. wie schnell der Behälter vom Verfahrensgas durchströmt wird. Bei einer Vergrößerung der Trennelement-Schlitzlänge und einer entsprechend kürzeren Verweilzeit des Gasgemisches im Vorratsbehälter erwartet man daher eine Verminderung der Verstaubungsgeschwindigkeit zunächst nur in dem Maße, wie sich die pro Zeiteinheit produzierte Staubmenge auf die größere Schlitzlänge verteilt. Aus Abb.8 ist jedoch zu entnehmen, daß bei einer Vergrößerung der Schlitzlänge um den Faktor 8 auch bei erheblich verlängerter Beobachtungszeit überhaupt kein Abfall des normierten Rückstauverhältnisses mehr zu erkennen ist.

Eine Verstaubung läßt sich bei eingeschaltetem Behälter jedoch auch mit der vergrößerten Schlitzlänge erreichen, wenn der Gaskreislauf wiederholt gestoppt und in Gang gesetzt wird. Bei der in Abb.9 dargestellten Versuchsreihe wurde durch verschieden lange Betriebspausen die mittlere Verweilzeit T_A des UF_6 im Behälter variiert. T_A ist dabei definiert als Summe von Pausenzeit und Durchströmungszeit durch den Behälter. Diese Definition berücksichtigt, daß das jeweils betrachtete Gasvolumen sich nicht nur während der Pausenzeit, sondern auch während der Durchströmungszeit im Behälter befindet. Die Durchströmungszeit

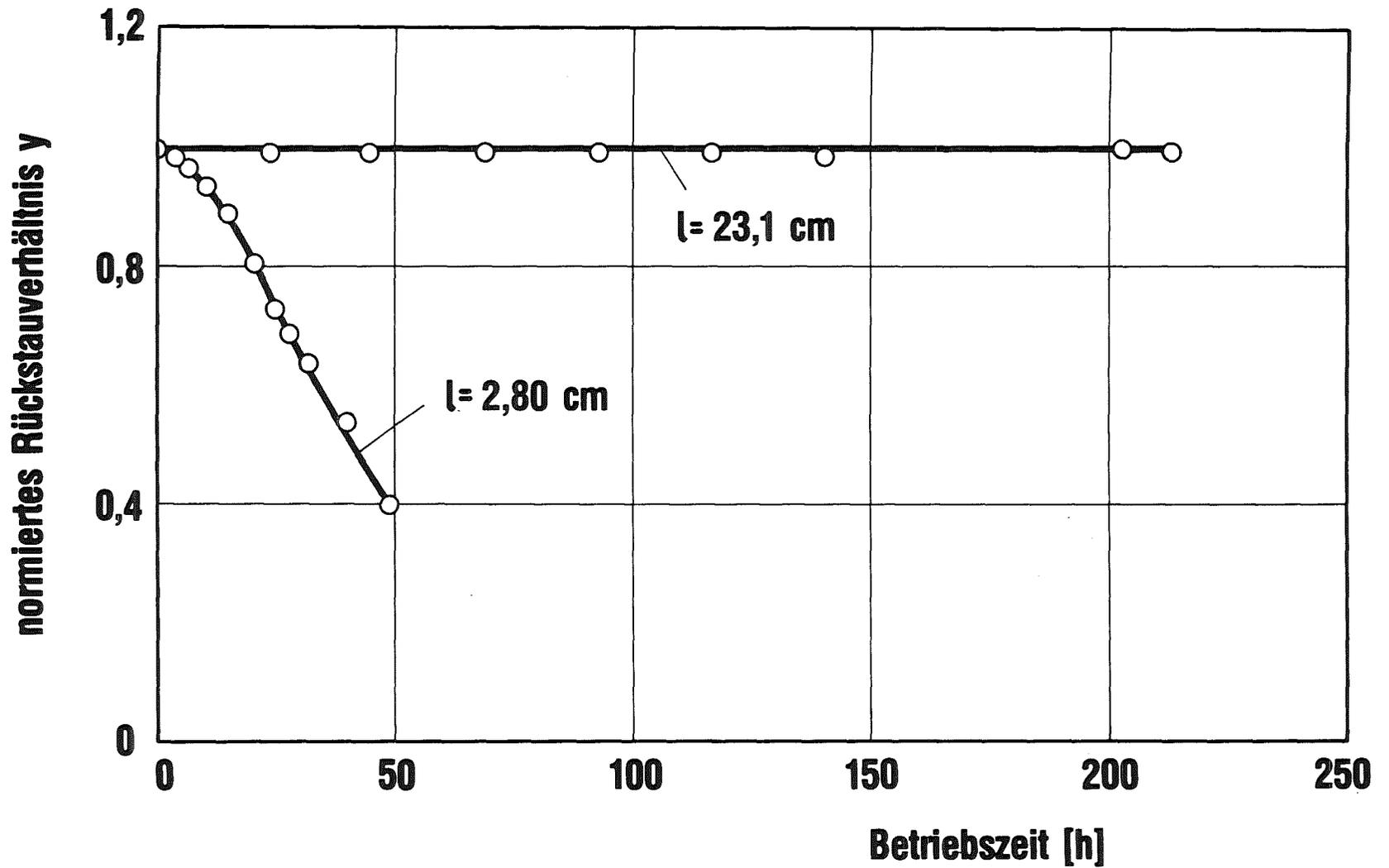


Abb.8: Einfluß der Trennelementschlitzlänge l auf das Zeitverhalten des normierten Rückstauverhältnisses y . Aus der Abbildung geht hervor, daß durch die Vergrößerung der Schlitzlänge um den Faktor 8 und die entsprechende Verkürzung der Verweilzeit des Gasgemisches im Vorratsbehälter die Staubabscheidung im Trennelement praktisch verhindert wird. H_2/UF_6 -Gemisch mit 4,2 Mol% UF_6 .

ist definiert als Quotient aus Behältervolumen und Trennelementdurchsatz. Bei der verwendeten Schlitzlänge von 23,1 cm betrug sie 494 Sekunden.

Nach jedem Stopp wurde die Apparatur 1800 Sekunden im Kreislauf betrieben, wodurch stets gleiche Anfangsbedingungen für die nächste Pause sichergestellt waren. Um eine ausreichende Verstaubung zu erhalten, mußte für jeden Wert von T_A mehrfach gestoppt und durchströmt werden, wobei das Produkt aus T_A und dem nach den Pausen durch das Trennelement insgesamt geströmten Gasvolumen konstant gehalten wurde. Die Versuchsreihen wurden nacheinander mit demselben Trennelement durchgeführt, wobei das normierte Rückstauverhältnis y um etwa 50% abnahm. Um dabei systematische Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, wurden die Versuchsreihen in wechselnder Reihenfolge durchgeführt. Die Reihenfolge ist in Abb.9 angegeben.

3.3 Verhinderung der Trennelementverstaubung bei He/UF₆-Gemischen durch Zusatz von Chlortrifluorid und Fluor

Bei Verwendung von Helium als Zusatzgas ist die Möglichkeit gegeben, dem Gemisch zur Bekämpfung der Staubbildung ein starkes Fluorierungsmittel zuzugeben. In der Literatur gibt es Hinweise, daß bei dem mit reinem UF₆ arbeitenden Diffusionsverfahren u.a. Chlortrifluorid (ClF₃) zur Freihaltung der Poren der Diffusionsmembranen benutzt werden kann / 9/. Eigene Versuche zeigten, daß bereits ClF₃-Zusätze in der Größenordnung von 0,1 Mol% bei He/UF₆-Gemischen jede erkennbare Staubproduktion verhindern. Darüberhinaus konnte nachgewiesen werden, daß sich mit solchen Zusätzen auch die bei früheren Versuchen abgeschiedenen Stäube entfernen lassen. Leider ist ClF₃ jedoch verfahrenstechnisch problematisch, da es durch Hydrolyse das äußerst explosive Chlordioxid (ClO₂) bilden kann /10/.

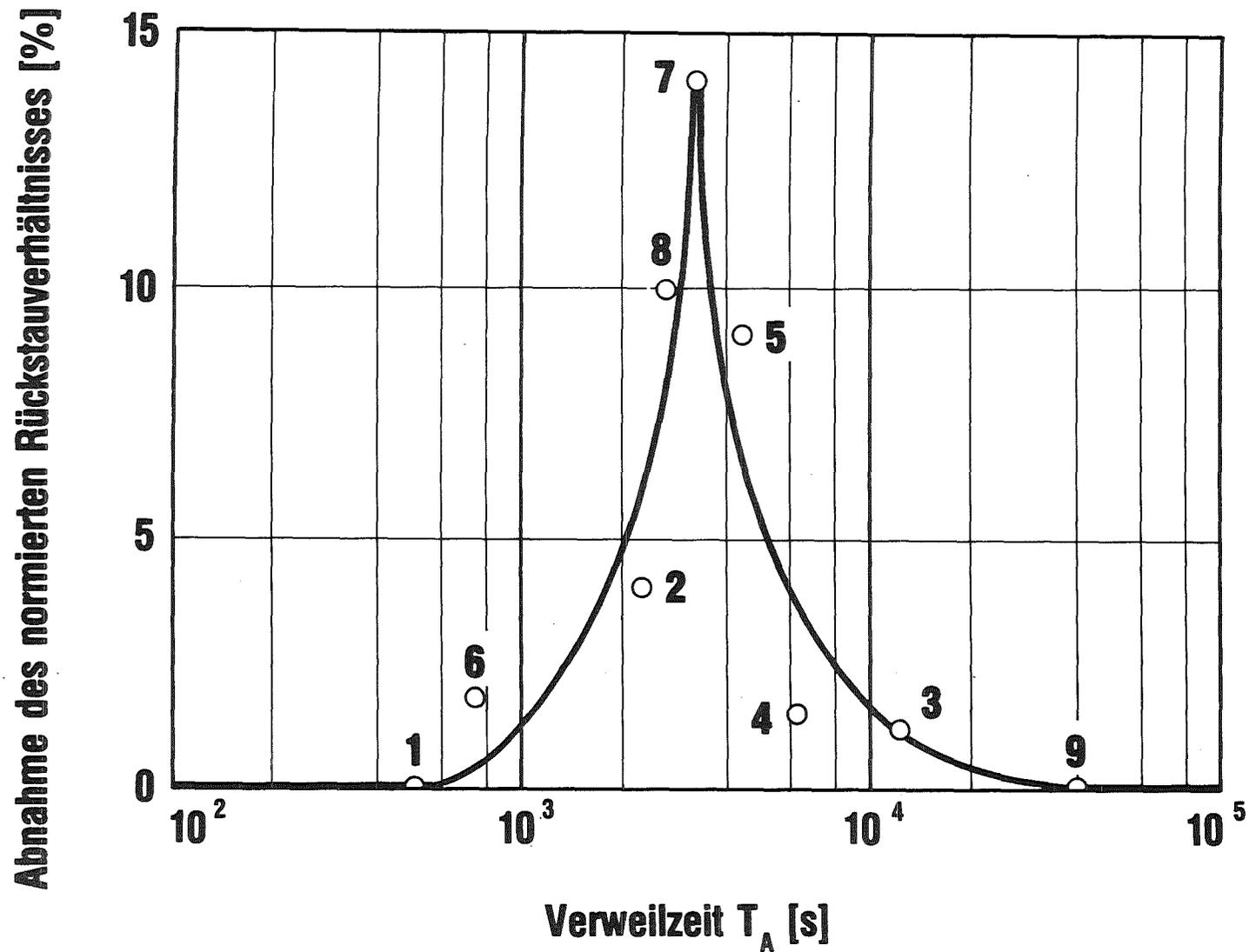


Abb.9: Abnahme des normierten Rückstauverhältnisses y beim wiederholten Stoppen und Ingangsetzen des Gaskreislaufes in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit T_A des Gases im Vorratsbehälter. Das Produkt aus der mittleren Verweilzeit T_A und dem jeweils nach der Verweilzeit T_A durch das Trennelement insgesamt geströmten Gasvolumen beträgt $T_A \cdot V = 9,45 \cdot 10^6$ nl·s. Trennelement-Schlitzlänge $l = 23,1$ cm. Die Zahlen an den Meßpunkten geben die Reihenfolge der Versuchsreihen an.

Es wurde daher untersucht, ob bei He/UF₆-Gemischen unter den für das Trenndüsenverfahren typischen Betriebsbedingungen eine Staubproduktion auch durch elementares Fluor (F₂) zu verhindern ist, das keine größeren verfahrenstechnischen Probleme aufwerfen sollte.

In Abb.10 ist neben der aus Abb.6 übernommenen Kurve für reines He/UF₆-Gemisch das Ergebnis eines Dauerversuchs mit demselben Gemisch nach Zusatz von 0,06 Mol% F₂ aufgetragen. Man bemerkt, daß bei dem Fluorhaltigen Gemisch keine Abnahme des normierten Rückstauverhältnisses zu erkennen ist. Da mit Fluorzusatz auch beim wiederholten Stoppen und Ingangsetzen des Kreislaufes keine Verminderung des normierten Rückstauverhältnisses zu erkennen war, kann geschlossen werden, daß durch den Fluorzusatz die Staubproduktion praktisch vollständig verhindert wird. Eine Verminderung der bei früheren Versuchen abgeschiedenen Staubmengen durch Betrieb mit Fluorzusatz war dagegen nicht zu beobachten.

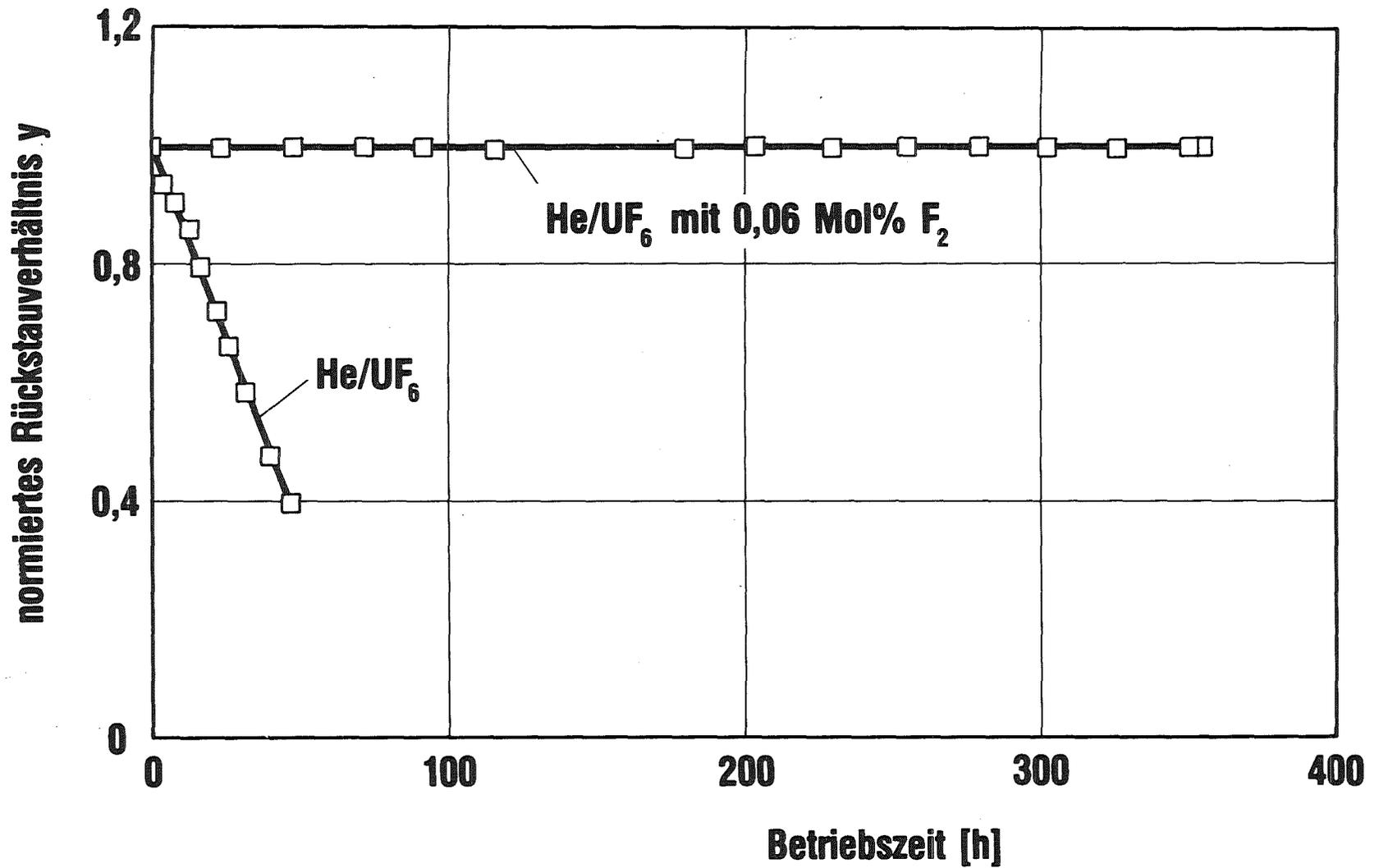


Abb.10: Zeitabhängigkeit des normierten Rückstauverhältnisses y für He/UF₆ und He/UF₆ mit 0,06 Mol% F₂. Aus der Abbildung geht hervor, daß bei dem fluorhaltigen Gemisch keine Abnahme des normierten Rückstauverhältnisses zu erkennen ist.

4. Mechanismus der Staubentstehung

4.1 Staubentstehung durch radiolytische Selbstzersetzung von UF₆

In Tab.1 sind die relativen Häufigkeiten und die strahlungsphysikalischen Kenngrößen der 3 Isotope des Natururans zusammengestellt. Alle drei sind α -Strahler mit einer mittleren Zerfallsenergie von etwa 4 MeV*). In den verwendeten Gasgemischen entspricht das einer mittleren Reichweite von 6-8 cm. Nach Tab.1 besitzt Natururan eine α -Aktivität von insgesamt 0,69 mCi pro kg U, der eine Strahlungsleistung von etwa $3,7 \cdot 10^{17}$ eV/Stunde entspricht.

Uranhexafluorid kann beim Durchgang eines α -Teilchens ionisiert und in nichtgasförmige Uranfluoride zersetzt werden /6/. Zur Bildung eines Ionenpaares in einem Gas sind im Mittel etwa 30 eV erforderlich /12/. Inwieweit eine elektronische Anregung des UF₆ mit nachfolgendem Zerfall in freie Radikale (UF₅, F) oder Moleküle (UF₄, F₂) zur Zersetzung des UF₆ beiträgt, ist nicht bekannt. Die Bindungsenergie eines F-Atoms in UF₆ beträgt 3 eV /13/.

Die strahlenchemische Zersetzung des UF₆ kann also vereinfachend durch



dargestellt werden, wobei mindestens 3 eV pro Molekül /13/ aufgewendet werden müssen. Die bei Zimmertemperatur thermodynamisch stark begünstigte Rückreaktion muß durch einen Konkurrenzeffekt überspielt werden, wenn

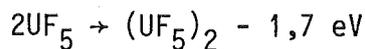
*) Auf die Berücksichtigung des relativ kleinen Beitrages der radioaktiven Folgeprodukte der Uranisotope zur absorbierten Strahlungsleistung kann verzichtet werden.

Isotop	relative Häufigkeit (Gew. %)	Halbwertszeit (Jahre)	häufigste Energie der Strahlung (MeV)	Aktivität pro Gramm Isotopengemisch (μCi)
^{238}U	99,28	$4,47 \cdot 10^9$	4,196	0,334
^{235}U	0,711	$7,04 \cdot 10^8$	4,401	0,015
^{234}U	0,0054	$2,44 \cdot 10^5$	4,774	0,338

Tab.1: Relative Häufigkeiten und strahlungsphysikalische Kenngrößen der 3 Isotope des Natururans /11/.

eine bleibende UF_5 -Bildung resultieren soll. Als solcher kommt vor allem die Abwanderung der Fluoratome zur Wand in Frage, wo bei höheren Konzentrationen molekulares Fluor entsteht /14/.

Die UF_5 -Radikale haben eine starke Tendenz zur Dimerisierung entsprechend



Die nachfolgende Polymerisation zu β - UF_5 liefert nochmals etwa dieselbe spezifische Reaktionsenthalpie /15/.

Mit der pro kg Uran bereitgestellten Strahlungsleistung würden bei 3,0 eV pro Elementarakt und 100%iger Ausbeute etwa $7 \cdot 10^{-5}$ g UF_5 pro Stunde erzeugt. Läuft die Zersetzung des UF_6 nur über einen Ionsationsprozeß ab, der im Mittel 30 eV pro Elementarakt erfordert, wird die Produktionsrate auf etwa

$$0,7 \cdot 10^{-5} \text{ g } UF_5 / (\text{Stunde kgU})$$

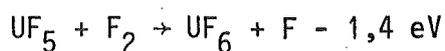
herabgesetzt. Dieser Wert wird im folgenden als untere Grenze für die Staubproduktion durch Radiolyse angesehen.

Da das Uraninventar bei dem in Abb.7 dargestellten Versuch etwa 0,5 kg betrug, ist bei einer Versuchszeit von 49 Stunden eine Produktion von mindestens $1,7 \cdot 10^{-4}$ g UF_5 zu erwarten. Wenn der Staub die Dichte von kristallisiertem β - UF_5 hätte ($6,5 \text{ g/cm}^3$ /16/), würde er $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ ausfüllen. Bei vollständiger und gleichmäßiger Abscheidung in der Umlenkkrille des Trennelementes würde ein Staub dieser Dichte die engste Düsenweite um ca. 8% und die engste Abschälerweite um ca. 15% verkleinern, was eine leicht zu beobachtende Verminderung des normierten Rückstauverhältnisses zur Folge hätte. In Wirklichkeit scheidet sich

nach Abb.7 ein großer Teil des Staubes bereits im Zulaufgebiet der Düse und vermutlich auch in der Zuleitung ab. Andererseits erfolgt die Abscheidung aber mit sehr ungleichmäßiger Volumenausfüllung, d.h. mit stark verminderter mittlerer Dichte. Die aus den REM-Aufnahmen abschätzbare Staub-Produktionsrate ist daher mit der Annahme vereinbar, daß die Verstaubung des Trennelementes unter den in der Kreislaufapparatur vorliegenden Bedingungen zumindest zum großen Teil auf der radiolytischen Selbstzersetzung des UF_6 beruht.

Da das als Endprodukt der Radiolyse gebildete UF_5 -Polymerisat bei Zimmertemperatur von molekularem Fluor nicht merklich angegriffen wird, ist die in Abschnitt 3.3 beschriebene Verhinderung der Staub-Produktion durch Fluorzusatz zunächst überraschend. Die Reaktion des UF_5 mit strahlenchemisch aus F_2 gebildeten F-Atomen kommt als Erklärung kaum in Frage, da bei der verwendeten niedrigen F_2 -Konzentration sicher wesentlich weniger F-Atome durch Dissoziation von F_2 als durch strahlenchemische Zersetzung von UF_6 entstehen.

Es ist vielmehr anzunehmen, daß die staubverhindernde Wirkung des Fluor-Zusatzes auf der Reaktion zwischen dem bei der Radiolyse des UF_6 primär gebildeten UF_5 -Radikal und molekularem Fluor beruht, die nach der Gleichung



ablaufen kann.*) Die Reaktion dürfte durch die Tatsache begünstigt werden, daß die strahleninduzierte Dissoziation von UF_6 im allgemeinen zu einem angeregten UF_5 führt. /18/.

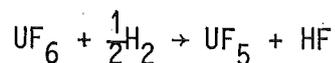
*) Für diesen Hinweis danken wir Herrn Dr. E. Jacob, Fa. MAN, Abt. Neue Technologie, München. Vgl. auch /17/.

Es ist zu erwarten, daß die staubverhindernde Wirkung der sehr kleinen F_2 -Zusätze (0,06 Mol%) auf die sehr kleinen UF_5 -Produktionsraten beschränkt ist, wie sie aufgrund der natürlichen Radioaktivität auftreten. Bei schnellerer UF_5 -Bildung ist mit einem zunehmenden Schutz des UF_5 -Radikals gegen Fluorangriff durch Polymerisation zu rechnen /7/.

4.2. Ausschließung anderer Staubquellen

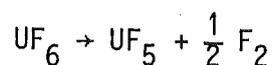
Es erhebt sich die Frage, ob unter den angewendeten Versuchsbedingungen noch andere Effekte einen merklichen Beitrag zur Verstaubung der Trennelemente liefern können.

Die weitgehende Übereinstimmung der mit den beiden Gemischen erzielten Ergebnisse (Abb.6) spricht dafür, daß der Verstaubungsmechanismus in beiden Fällen im wesentlichen derselbe ist. Das würde bedeuten, daß die von der Lage des Gleichgewichtes her zu erwartende Reaktion



unter den angewendeten Versuchsbedingungen aus kinetischen Gründen keine erkennbare Rolle spielt.

Eine merkliche thermische Selbstzerersetzung des UF_6 nach dem Schema



ist wegen der extremen Lage des Gleichgewichtes auf der Seite des UF_6 /19, 20/ auch während der kurzzeitigen Temperaturerhöhung im Verdichter*) nicht möglich. Dagegen kann eine UF_5 -Bildung durch Reaktion des UF_6 mit den heißen Bauteilen des Verdichters nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Die in Abb.6 dargestellten Versuche zeigen aber, daß eine Verstaubung der Trennelemente nur zu beobachten ist, wenn zwischen dem Kompressor und dem Trennelement der Vorratsbehälter eingeschaltet ist. Eine Erklärung der Trennelementverstaubung mit der Staubproduktion im Verdichter müßte also von der Annahme ausgehen, daß die im Verdichter gebildeten Staubkeime nur nach einem Aufenthalt im Vorratsbehälter das Trennelement erreichen.

Um auch diese Möglichkeit auszuschließen, wurde für eine Serie von Versuchen die Kreislaufapparatur entsprechend Abb.11 durch ein überbrückbares Filter**) und einen überbrückbaren zweiten Vorratsbehälter ergänzt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vers. Nr.	VB1	Filter	VB2	Ergebnis
1	+	-	-	Verstaubung
2	+	+	-	keine Verstaubung
3	+	+	+	Verstaubung

Tab.2: Ergebnis der Versuche mit der entsprechend Abb.11 ergänzten Kreislaufapparatur;+ = in Betrieb, - = überbrückt.

*) Die Gastemperatur in der Auspuffleitung des Verdichters lag bei allen Versuchen um etwa 20 Grad über der Raumtemperatur. Im Innern des Verdichters konnte die Temperatur nicht gemessen werden. Bei einer adiabatischen Kompression würden mit H_2/UF_6 maximal 110°C und mit He/UF_6 maximal 160°C erreicht werden.

**) Sintermetallfilter, Hersteller Alliages frittés, S.A., Grenoble, Frankreich. Typ Poral-Bronze BD 150 705, Filterfläche 1650 cm², absolute Filterschwelle 8 µm.

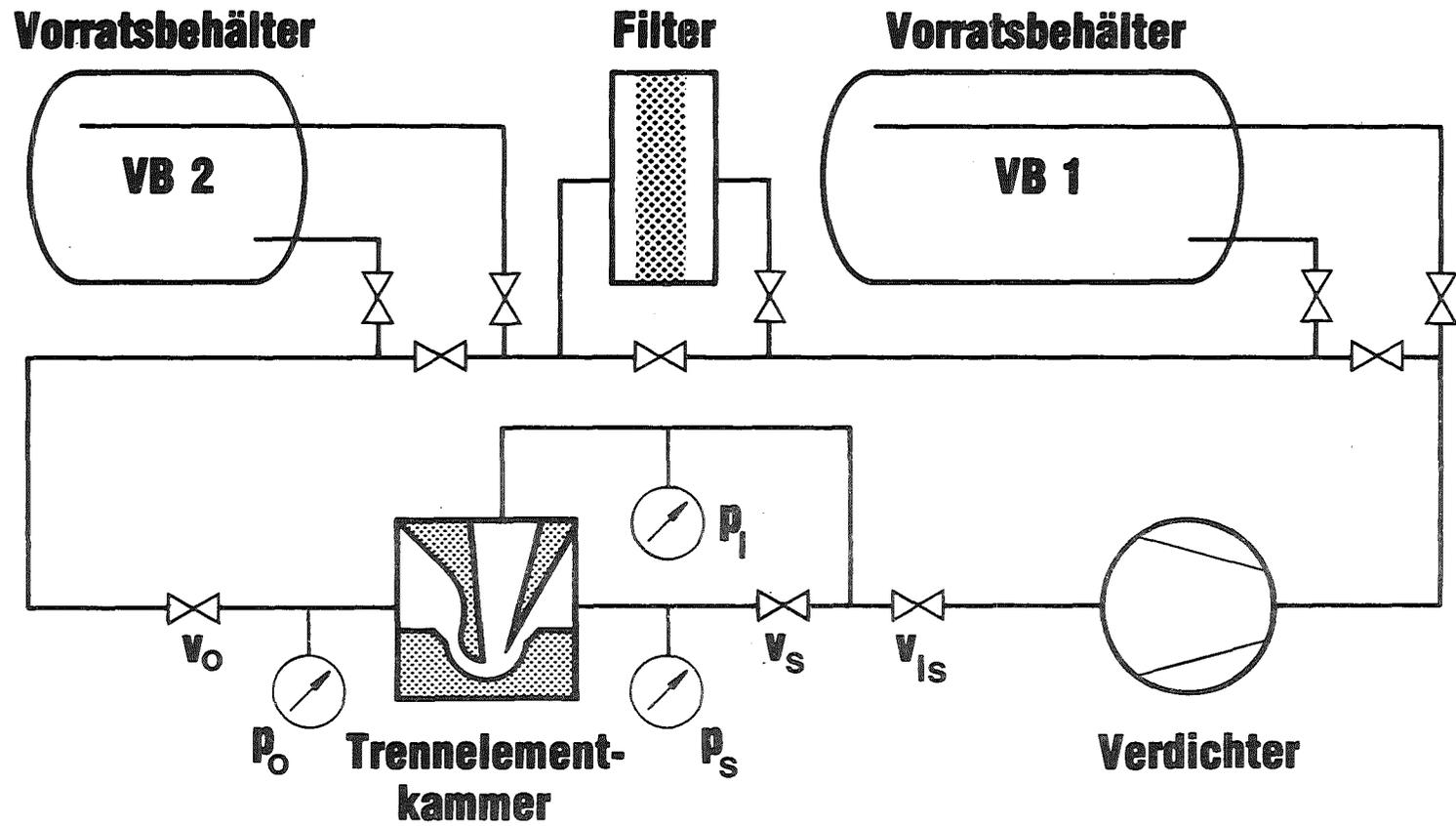
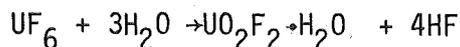


Abb.11: Fließbild der Kreislaufapparatur mit Filter und zwei Vorratsbehältern.

Versuch 1 entspricht der normalen Betriebsweise mit einem Vorratsgefäß ohne Filter und liefert daher die übliche Verstaubung. Versuch 2 zeigt, daß das eingesetzte Filter den in VB1 produzierten bzw. veränderten Staub zurückhält, wobei mit hoher Wahrscheinlichkeit auch eventuelle aus dem Kompressor stammende Keime ausgeschieden werden. Das Einschalten des 2.Vorratsbehälters VB2 im Anschluß an das Filter bringt die volle für diesen Behälter zu erwartende Verstaubungsrate. Daraus kann geschlossen werden, daß die Staubproduktion in den Behältern selbst passiert, und eventuelle aus dem Verdichter stammende Staubkeime für die Verstaubung der Trennelemente ohne wesentliche Bedeutung sind.

Die bei allen Versuchen erkennbare Bedeutung der Vorratsbehälter für die Verstaubung macht es auch sehr unwahrscheinlich, daß die Staubproduktion in nennenswertem Umfang auf eindringender Luftfeuchtigkeit beruht, die nach der Gleichung



zu dem ebenfalls festen Uranylfluoridhydrat führen würde /16/. Gegen diese Möglichkeit spricht auch die sehr kleine Leckrate der Apparatur von $<2 \cdot 10^{-7}$ mbar·l/s (vgl. Abschnitt 2), der bei Zimmertemperatur und 100% Luftfeuchtigkeit eine maximale Produktionsrate von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ g $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /h entspricht. Sie ist um 2 Größenordnungen kleiner als die aufgrund der radiolytischen Selbstzersetzung zu erwartende UF_5 -Produktionsrate (s. oben).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß unter den in der Kreislaufapparatur vorliegenden Betriebsbedingungen neben der radiolytischen Selbstzersetzung des UF_6 kein weiterer kontinuierlich Staubproduzierender Effekt zu erkennen ist.

5. Bedeutung der Agglomeration für den Transport und die Ablagerung des Staubes

Bei der in Abb.9 dargestellten Versuchsreihe wurde das Produkt aus der mittleren Verweilzeit T_A des UF_6 im Vorratsbehälter und dem nach den Betriebspausen durch das Trennelement insgesamt geströmten Gasvolumen konstant gehalten. Da bei einer radiolytischen Stauberzeugung die pro Volumeneinheit produzierte Staubmenge zur mittleren Verweilzeit des UF_6 im Vorratsbehälter proportional ist, sollte bei dieser Betriebsweise die mit den einzelnen T_A -Werten jeweils insgesamt auf das Trenndüsen-system zuströmende Staubmenge konstant sein.

Aus Abb.9 ging hervor, daß es eine für die Verstaubung des Trennelementes optimale Verweilzeit T_A gibt. Wie im folgenden gezeigt wird, läßt sich dies damit erklären, daß die Verweilzeit den Agglomerationsgrad, d.h. die Teilchengröße des gebildeten UF_5 -Staubes bestimmt und die Verbindungsleitung zwischen Vorratsbehälter und Trenndüsen-system ein Filter darstellt, dessen Wirksamkeit von der Teilchengröße abhängt.

Die Tatsache, daß bei kleiner Verweilzeit T_A ($T_A \leq 600$ s) keine Verstaubung zu erkennen ist, kann im Rahmen dieser Vorstellung damit erklärt werden, daß die nur wenig agglomerierten Teilchen auf ihrem Weg zum Trenndüsen-system durch Diffusion zur Wand ausscheiden. Dieser Abscheidemechanismus konnte indirekt durch Aktivitätsmessungen am Rohrleitungssystem vom Vorratsbehälter zum Trennelement nachgewiesen werden, wobei die Aktivität auf einer Länge von 150 cm um den Faktor 5 abnahm. Die Strömung im Rohrleitungssystem ist bei den in Abb.9 dargestellten Versuchen mit einer Reynoldszahl von etwa 6000 turbulent, was den Diffusionstransport zur Wand erheblich erleichtert. Der Teilchentransport auf die Wände einer Rohrleitung durch molekulare und turbulente Diffusion kann mit den in /21/ angegebenen Stoffübergangskoeffizienten β berechnet werden. Damit kann das Verhältnis von End- und Anfangskonzentration der Teilchen nach Passieren der Rohrleitung vom Vorratsbehälter zum Trenndüsen-system mit der Formel

$$c/c_0 = e^{-\frac{2 \cdot \beta \cdot x}{R \cdot u_m}} \quad (1)$$

abgeschätzt werden. In dieser Formel ist x die Länge der Rohrleitung, R der Rohrradius und u_m die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Rohr.

Zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten β für die UF_5 -Polymeren benötigt man deren molekulare Diffusionskoeffizienten. Für die bei der Radiolyse primär gebildeten UF_5 -Radikale wurde dazu näherungsweise der für H_2/UF_6 bei 0,9 bar und 290 K gültige Wert $0,37 \text{ cm}^2/\text{s}$ /22/ eingesetzt. Dieser Wert wurde auch in /23/ unter Zugrundelegung der Molekülpotentiale von H_2 und UF_6 mit Hilfe der von Hirschfelder /24/ beschriebenen Methode berechnet. Entsprechend wurden die Diffusionskoeffizienten von UF_5 -Polymeren abgeschätzt. Ein aus m UF_5 -Monomeren aufgebautes UF_5 -Polymer wurde hierbei als kugelförmiges Teilchen mit dem Radius r_m angenommen, und die in die Rechnung eingehenden Molekülparameter des UF_6 entsprechend dem größeren Radius und der Masse dieses Polymers abgeändert. Für größere UF_5 -Polymere ergibt sich die bekannte $1/r_m^2$ -Abhängigkeit des molekularen Diffusionskoeffizienten.

In Abb.12 ist das auf diese Weise berechnete Verhältnis von End- und Anfangskonzentration der Teilchen nach Passieren der Verbindungsleitung in Abhängigkeit vom Agglomerationsgrad aufgetragen. Man bemerkt, daß die Konzentration der Monomeren um nahezu 3 Größenordnungen abnimmt, während Agglomerate aus 100 Monomeren die Rohrleitung bereits mit einer Chance von etwa 20% passieren.

Eine untere Grenze für die kritische Verweilzeit T_A , nach der mit einer merklichen Trennelementverstaubung zu rechnen ist, ergibt sich durch Abschätzung der Zeit, die vergeht, bis im Behälter die Konzentration der Dimeren gleich der Konzentration der Monomeren geworden ist. Obwohl beim Durchgang eines ionisierenden Teilchens durch Materie die Ionen und angeregten Moleküle, die zu den Zersetzungsprodukten

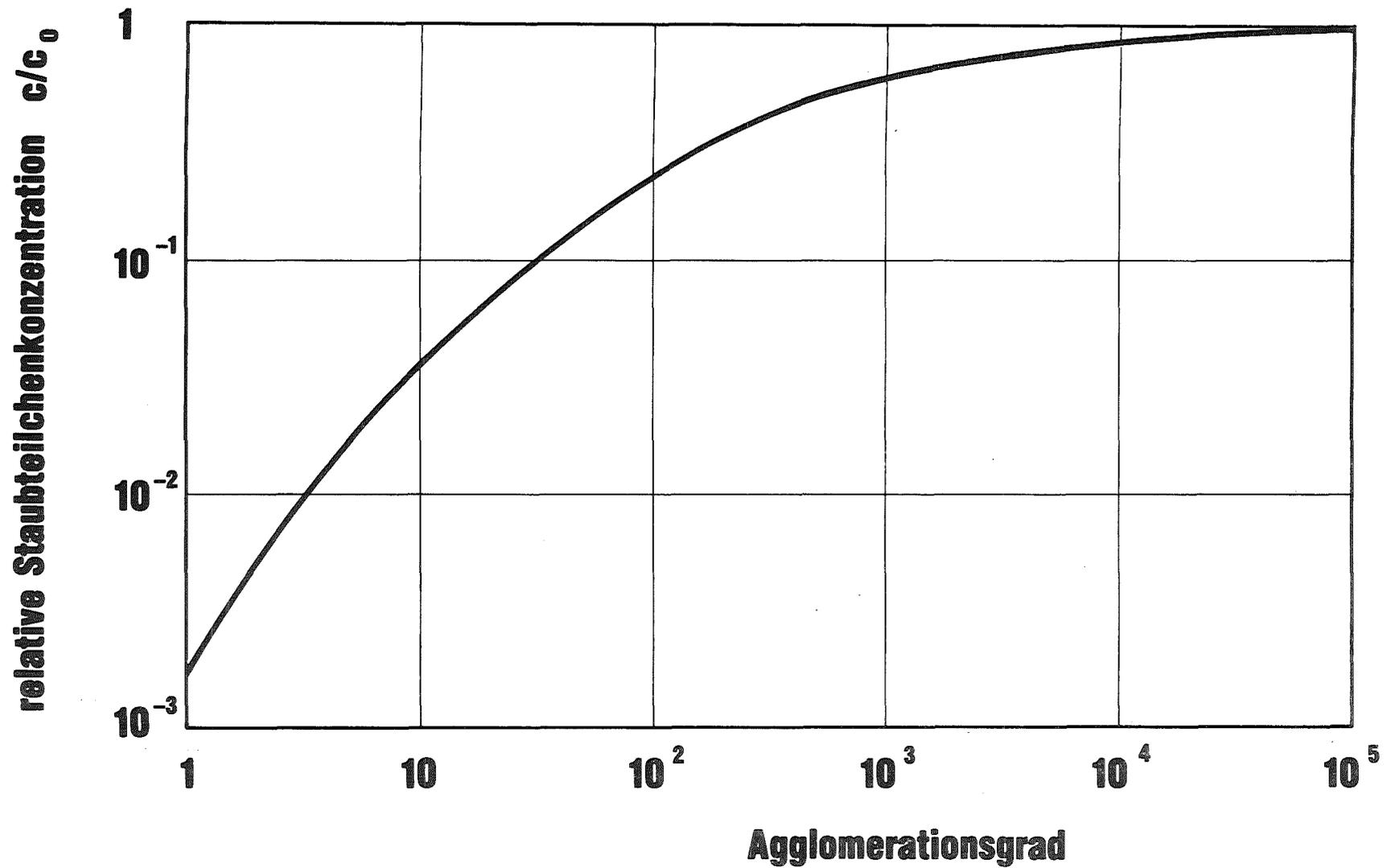


Abb.12: Mit der Formel (1) berechnetes Verhältnis von End- und Anfangskonzentration c/c_0 der Staubteilchen nach Passieren der Verbindungsleitung zwischen Vorratsbehälter und Trennelement in Abhängigkeit von der Anzahl der UF_5 -Monomeren in den Staubteilchen (Agglomerationsgrad). H_2/UF_6 -Gemisch, Rohrlänge $x=425$ cm, Rohrradius $R=0,8$ cm, Reynoldszahl $Re=6097$.

führen, im wesentlichen längs der Bahn des Primärteilchens und der Bahnen besonders energiereicher Sekundärelektronen entstehen /12/, nehmen wir vereinfachend an, daß die Primärprodukte der radiolytischen Zersetzung des UF_6 homogen verteilt in der Gasphase gebildet werden.

Das in den Behälter eintretende Gas enthält praktisch keine UF_5 -Keime, da deren Bildungs- und Überlebenschancen in dem vorgeschalteten Leitungssystem und im Kompressor wegen der kleinen Verhältnisse von Volumen zu Oberfläche sehr gering sind.

Für die Konzentration der Monomeren gilt dann in der Anfangsphase, in der der Verlust durch Dimerisation noch vernachlässigt werden kann

$$[UF_5]_1 = k_1 \cdot t \quad (2)$$

Dabei ist für k_1 entsprechend den Angaben in Abschnitt 4.1 der Wert

$$k_1 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

einzusetzen. Die Dimere bilden sich nach der Gleichung

$$d[UF_5]_2/dt = k_2 [UF_5]_1^2 \quad (3)$$

Da praktisch jeder gaskinetische Zusammenstoß von UF_5 -Radikalen zur Dimerenbildung führt /15/, ergibt sich k_2 aus der gaskinetischen Stoßhäufigkeit /25/ zu

$$k_2 = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Als UF_5 -Stoßdurchmesser wurde der in /26/ angegebene Wert von $6 \cdot 10^{-8}$ cm verwendet. Der berechnete Wert für k_2 ist in guter Übereinstimmung mit der in /26/ für photolytisch hergestelltes UF_5 experimentell bestimmten Dimerisationsrate $k=1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Setzt man zur Abschätzung (2) in (3) ein, so folgt

$$d[UF_5]_2 / dt \approx k_2 \cdot k_1^2 \cdot t^2 \quad (4)$$

oder integriert

$$[UF_5]_2 \approx k_2 \cdot k_1^2 \cdot t^3 / 3 \quad (5)$$

Gleichsetzen von (2) und (5) liefert als untere Grenze der kritischen Verweilzeit

$$t = \sqrt{\frac{3}{k_1 \cdot k_2}} \approx 135 \text{ s}$$

Sie stimmt größenordnungsmäßig mit der Zeit überein, nach der in Abb.9 die erste Abnahme des normierten Rückstauverhältnisses zu beobachten ist.

Die zeitliche Entwicklung der Größenverteilung von mit konstanter Rate produzierten Kondensationsaerosolen, bei denen die Annäherung der Teilchen, die zum Kontakt führt, nur durch ihre Brownsche Bewegung erfolgt, wurde in /27/ berechnet. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich die Verteilung im unteren Radienbereich einem stationären Zustand nähert, daß also die laufende Produktion kleiner Teilchen sich schließlich nur noch im Bereich der großen Teilchen bemerkbar macht.

Nach genügend langer Verweilzeit im Behälter sind die Teilchen so groß geworden, daß sie dort durch Gravitation ausscheiden. Eine Abschätzung zeigt, daß das in Abb.9 oberhalb von 10^4 s zu beobachtende Verschwinden der Trennelementverstaubung mit diesem Effekt erklärt werden kann. In Übereinstimmung damit findet man im unteren Teil von Behältern, die längere Zeit mit UF_6 -haltigen Gemischen gefüllt waren, einen dünnen Staubbelag.

Die steile Abnahme der Trennelementverstaubung direkt oberhalb des bei $T_A=3250$ s liegenden Maximums dürfte jedoch weniger auf dem Teilchenverlust durch Gravitationsabscheidung im Behälter als auf Zentrifugalabscheidung in der Zuleitung zum eigentlichen Trenndüsen-system beruhen.

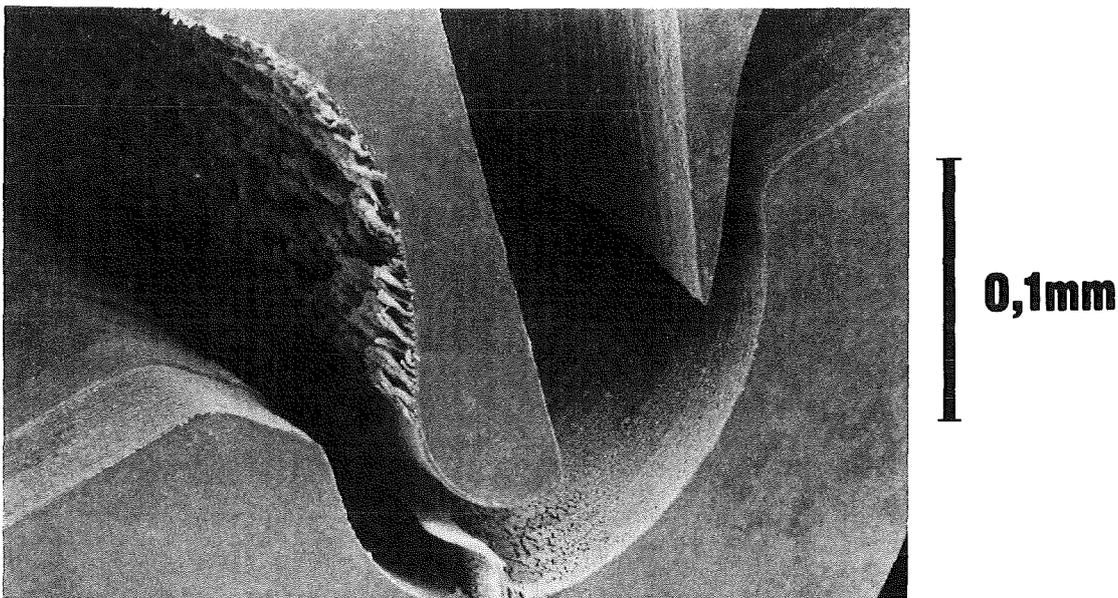


Abb.13: Trenndüsen-system, dessen normiertes Rückstauverhältnis durch wiederholtes Stoppen und Ingangsetzen des Gaskreislaufes bei den zum Maximum der Abb.9 gehörenden Betriebsbedingungen auf 40% seines Ausgangswertes abgesunken war.

Abb.13 zeigt ein Trenndüsen-system, dessen normiertes Rückstauverhältnis durch wiederholtes Stoppen und Ingangsetzen des Gaskreislaufes bei der für die Verstaubung "optimalen" Verweilzeit T_A des Gaskemisches im

Vorratsbehälter auf etwa 40% des Ausgangswertes abgesunken war. Die besonders schnelle Verminderung des normierten Rückstauverhältnisses beruht offensichtlich auf einem besonders effektiven Aufbau der in Abb.7 nur andeutungsweise erkennbaren Staubbüchse.

6. Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse kann damit gerechnet werden, daß die beim Betrieb technischer Trenndüsenstufen ohne Filter beobachtete langsame Verschlechterung der Trennleistung zumindest teilweise auf der radiolytischen Selbstzersetzung des UF_6 beruht.

Nach Abschnitt 4.1 liegt die Zersetzungsrate des UF_6 bei Natururan zwischen $6 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-4}$ pro Jahr. Sie wird bei der Gewinnung von Reaktorbrandstoff mit 3,2% ^{235}U vor allem wegen der Anreicherung des spezifisch besonders aktiven ^{234}U (vgl. Tab.1) in den oberen Trennstufen der Kaskade um etwa einen Faktor 3 ansteigen. Dort werden also pro Jahr 0,02-0,2% des Uraninventars durch Abscheidung als UF_5 verlorengehen.

Die wirtschaftliche Bedeutung dieses Verlustes läßt sich folgendermaßen abschätzen: Das spezifische Uraninventar*) einer Trenndüsenkaskade liegt unter optimalen Betriebsbedingungen bei etwa 2 g U/(kg UTA/Jahr). Bei einer Zersetzungsrate von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ pro Jahr würden also pro produziertem kg UTA $4 \cdot 10^{-7}$ bis $4 \cdot 10^{-6}$ kg U verlorengehen. Da die

*) Wegen der im folgenden benutzten Begriffe: Uran-Trennarbeit (UTA) und Wertfunktion vgl. z.B. /28/.

Wertfunktion einer Anlage mit einer Produktkonzentration von 3,2% und einer Abfallkonzentration von 0,25% ^{235}U gleich 4,2 ist, entsprechen den angegebenen Uranverlusten selbst in den obersten Trennstufen nur relative Trennarbeitsverluste von 2 bis 20 ppm, die wirtschaftlich kaum von Bedeutung sind. Da das spezifische Uraninventar einer Trenndüsenkaskade unter optimalen Betriebsbedingungen vom Gasdruck nicht abhängt, gilt diese Aussage unabhängig von den charakteristischen Abmessungen der Trennelemente.

Mit einem allmählich ansteigenden, nicht zu vernachlässigenden Trennleistungsverlust wäre dagegen zu rechnen, wenn die Trenndüsenkaskade ohne Filter betrieben würde, wie die folgende Überlegung zeigt: Das Verhältnis von Uraninventar zu Trennelementschlitzlänge beträgt bei einer Trenndüsenkaskade unter optimalen Bedingungen etwa 1 g/m. Für das in Abb.13 gezeigte Trennelement, welches bei der für die Verstaubung an der Kreislaufapparatur "optimalen" Verweilzeit betrieben wurde, betrug dieses Verhältnis etwa 2000 g U/m. Dem dort angewendeten Betrieb durch wiederholtes Stoppen und Ingangsetzen des Gaskreislaufes entspricht ein Dauerbetrieb von etwa 20 Stunden. Bei gleichen Staubbildungs-, Agglomerations- und Transportbedingungen wäre also in den mit Natururan arbeitenden Stufen einer Trenndüsenkaskade die in Abb.13 gezeigte Verstaubung erst nach etwa 5 Jahren zu erwarten. Die in der Abbildung gezeigte Verstaubung, bei der das normierte Rückstauverhältnis auf 40% des Ausgangswertes abgesunken ist, beinhaltet jedoch bereits gravierende Veränderungen der Trenneigenschaften, die beim Kaskadenbetrieb untragbar wären.

Da das Verhältnis von Uraninventar zu Trennelementschlitzlänge unter optimalen Betriebsbedingungen nicht vom Gasdruck abhängt, ist auch die Staubproduktionsrate pro Trennelementschlitzlänge unabhängig vom Druck. Da die optimalen charakteristischen Abmessungen der Trenndüsenysteme umgekehrt proportional zum Gasdruck sind (vgl. Einleitung), werden bei der angestrebten Druckerhöhung die negativen Auswirkungen des Staubes in den Trennelementen jedoch stark zunehmen. Man kann daher davon ausgehen, daß mindestens bei den angestrebten höheren

Drücken der Einsatz von Filtern erforderlich ist, wenn die Anlage mit Wasserstoff als Zusatzgas betrieben wird.

Bei Verwendung von Helium als Zusatzgas konnte die Verstaubung der Trennelemente im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits durch Zusatz von 0,06 Mol% F_2 vollständig verhindert werden. Wenn sich dieses Ergebnis auf technische Trenndüsenstufen übertragen läßt, wäre dies ein starkes Argument für die Verwendung von Helium. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß Helium zu einem um etwa 30% höheren spezifischen Energieverbrauch des Trenndüsenverfahrens als Wasserstoff führt /22/.

Bei den in Tab.2 zusammengefaßten Versuchen wurde die grundsätzliche Eignung eines Sintermetallfilters zum Abfangen von Radiolysestaub demonstriert. Die Frage, ob ein Betrieb mit Helium und F_2 ohne Filter einem Betrieb mit Wasserstoff und Filter vorzuziehen ist, wird sich erst nach der Langzeiterprobung eines anhand der vorliegenden Arbeit optimierten Filters in einer technischen Trennstufe beantworten lassen. Entsprechende Untersuchungen werden im Rahmen einer anderen Arbeit durchgeführt.

Herrn G. Schüler danken wir für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

7. Literatur

- /1/ E.W. Becker, K. Bier, W. Bier, R. Schütte, D. Seidel:
Separation of the isotopes of uranium by the separation nozzle
process. *Angew.Chem.Intern. Ed.Engl.* 6, No.6, 507-518 (1967)
- E.W. Becker, W. Bier, W. Ehrfeld, K. Schubert, R. Schütte,
D. Seidel: Physics and technology of separation nozzle process.
*Nucl. Energy Maturity, Proc.Europ.Nucl.Conf., Paris, Invited
Sessions*, 172-180, Pergamon Press, Oxford (1975)
- E.W. Becker: The separation nozzle process for enrichment of
Uranium-235. *Progress in Nuclear Energy*, 1, 27-39 (1977)
- /2/ E.W. Becker, P. Nogueira Batista, H. Völcker: Uranium enrich-
ment by the separation nozzle method within the framework of
German/Brazilian cooperation. *Nuclear Technology* 52, 105-114
(1981)
- /3/ E.W. Becker, W. Bier, W. Ehrfeld, K. Schubert, D. Seidel:
Entwicklung und technische Anwendung des Trenndüsenverfahrens
zur Anreicherung von Uran 235. *KfK-Nachr.Jahrg.13, Heft 1-2*,
50-57, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1981)
- /4/ W. Bacher, W. Bier, N. Linder: Verstaubung und naßchemische
Reinigung von Trenndüsenelementen für die Uran-235-Anreicherung.
KfK-Bericht 2982, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1980)
- /5/ E.W. Becker, W. Bier, K. Schubert, R. Schütte, D. Seidel,
U. Sieber: Technological aspects of the separation nozzle
process. *AICHE Symposium Series* 73, No. 169, 25-29 (1976)
- /6/ C.H. Shiflett, M.E. Steidlitz, F.D. Rosen, W. Davis, Jr.: The
chemical effect of alpha particles on uranium hexafluoride.
J.Inorg.Nucl.Chem. 7, 210-223 (1958)
- /7/ F.S. Becker, E. Jacob: Direct photolysis of uranium hexafluoride
as a preparatively utilisable endothermic reaction. *Angew. Chem.
Int. Ed. Engl.* 19, No. 3, 227-228 (1980)

- /8/ I. Hinz, H. Keller-Rudek, P. Kuhn, H. List, P. Merlet, S. Ruprecht, J. Wagner: Stability of F_2-H_2 mixtures. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Fluorine, Supplement Volume 2, 8th Edition, 107-114, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- /9/ O. Hartmanshenn, J. Machefer, P. Plurien: Procédé pour améliorer l'exploitation d'une installation de séparation isotopique de l'uranium. Commissariat à l'énergie atomique, Frankreich, F.P. 2309270 (1976)
- /10/ E. Brennecke, H. Gedschold, V. Haase, D. Koschel, H.K. Kugler, A. Kunze, K. Rumpf, W. Schaffernicht, J. Wagner: Chlordioxid ClO_2 . Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Chlor, Ergänzungsband Teil A, 8. Auflage, 66-67, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1968)
- /11/ H. Münzel: Properties of uranium isotopes. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie Uran, Ergänzungsband A2, 8. Auflage, 160 ff, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- /12/ A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg: Einführung in die Strahlenchemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1969)
- /13/ D.L. Hildenbrand: Thermochemistry of gaseous UF_5 and UF_4 . J.Chem.Phys. 66, No.11, 4788-4794 (1977)
- /14/ W.E. Jones, E.G. Skolnik: Reactions of fluorine atoms. Chem.Rev. 76, No.5, 563-592 (1976)
- /15/ P.D. Kleinschmidt, D.L. Hildenbrand: Thermodynamics of the dimerization of gaseous UF_5 . J.Chem.Phys. 71, No.1, 196-201 (1979)

- /16/ W. Bacher, E. Jacob: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran, Ergänzungsband C8, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- /17/ F.S. Becker: Beitrag zur Klärung der Zukunftsaussichten der Laserisotopentrennung beim Uran. Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, MPQ 44 (1981)
- /18/ W.B. Lewis, A.H. Zeltmann: Opto-acoustic spectroscopy and the energy of photo-dissociation of uranium hexafluoride. J.Photochem. 12, 51-58 (1980)
- /19/ H.A. Hassan, J.E. Deese: Thermodynamic properties of UF_6 at high temperatures. NASA CR 2373, North Carolina State Univ. Raleigh N.C. 27609 (1974)
- /20/ K.P. Schug, H.G.G. Wagner: Zum thermischen Zerfall von UF_6 in der Gasphase. Z.Physik.Chem. 108, 173-184 (1977)
- /21/ C.S. Lin, R.W. Moulton, G.L. Putnam: Mass transfer between solid wall and fluid streams. Mechanism and eddy distribution relationships in turbulent flow. Ind.Eng.Chem. 45, No.3, 636-640 (1953)
- /22/ W. Bier, G. Eisenbeiß, G. Heeschen: Die physikalischen Grundlagen der Uran-235-Anreicherung nach dem Trenndüsenverfahren, II. Vergleich der leichten Zusatzgase H_2 , He und D_2 . Z.Naturforsch. 28a, 1267-1272 (1973)
- /23/ J. Schmid, R. Schütte: Experimentelle Untersuchung der Tieftemperatur-Desublimation von Uranhexafluorid aus Gemischen mit Wasserstoff in Gegenstrom-Kompaktwärmetauschern. KfK-Bericht 2428, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1977)

- /24/ J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird: Molecular theory of gases and liquids. J. Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sidney (1964)
- /25/ W.J. Moore, D.O. Hummel: Physikalische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1973)
- /26/ K.C. Kim, M. Reinfeld, D. Seitz: Laser photolysis of UF_6 : Reactions of the transient UF_5 molecules. J.Chem.Phys. 73, No. 11, 5605-5610 (1980)
- /27/ H. Walter: Coagulation and size distribution of condensation aerosols. Aerosol Science, 4, 1-15 (1973).
Theoretische Studien zur Koagulation und Größenverteilung von Kondensationsaerosolen. Dissertation, Erlangen, Nürnberg (1972)
- /28/ W. Ehrfeld, U. Ehrfeld: Anreicherung von Uran-235. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran, Ergänzungsband A2, 8. Auflage, 57 ff, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)