

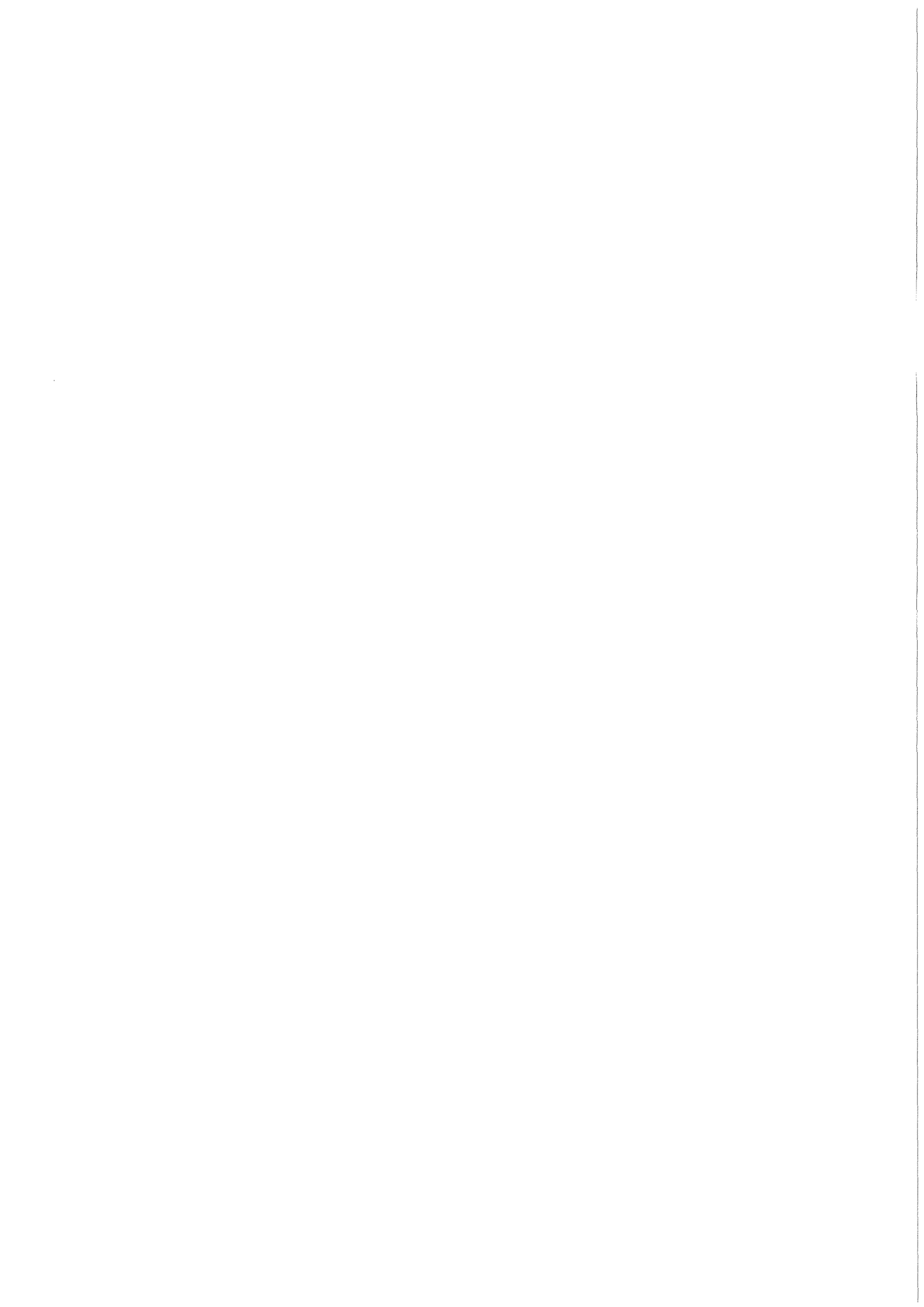


KfK 3613  
Oktober 1983

# **Auffluorierung von UF<sub>6</sub>-Zersetzungsprodukten mit einem gasförmigen Gemisch aus Bromtrifluormethan und Fluor**

W. Bacher, E. W. Becker, W. Bier, A. Maner  
Institut für Kernverfahrenstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Kernverfahrenstechnik

KfK 3613

Auffluorierung von  $UF_6$ -Zersetzungsprodukten mit einem gasförmigen  
Gemisch aus Bromtrifluormethan und Fluor

W. Bacher, E.W. Becker, W. Bier, A. Maner\*)

\*) 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

Auffluorierung von  $UF_6$ -Zersetzungsprodukten mit einem gasförmigen Gemisch aus Bromtrifluormethan und Fluor

### Zusammenfassung

Gasförmige Gemische aus  $CBrF_3$  und  $F_2$  bieten bei der Entfernung von festen  $UF_6$ -Zersetzungsprodukten aus  $^3$ Urananreicherungsanlagen gewisse Vorteile. Zur Ermittlung der optimalen Anwendungsbedingungen wurde sowohl die Selbstzerersetzung dieser Gemische als auch ihre Wechselwirkung mit Uranylfluorid in einer mit  $AgCl$ -Fenstern versehenen Edelstahl-Küvette infrarotspektrometrisch untersucht. Es zeigt sich, daß die Selbstzerersetzung des Gemisches, die unter Bildung von  $CF_4$  und  $BrF_5$  abläuft, zur zusätzlichen Bildung von  $BrF_3$  führt, wenn der Fluoranteil im Gasgemisch reduziert wird. Bei der Fluorierung von Uranylfluorid bleibt die  $BrF_5$ -Bildung hinter der  $CF_4$ -Bildung zurück. Dies wird damit erklärt, daß niederwertige Brom-Fluor-Verbindungen auf der Oberfläche der festen Uranverbindung vorübergehend akkumuliert werden. Die Reaktionsrate für die Fluorierung von Uranylfluorid steigt in gewissen Grenzen mit abnehmendem Fluoranteil im Gasgemisch. Für die praktische Anwendung der reaktiveren Gemische mit niedrigem Fluoranteil ist jedoch wichtig, daß das bei der Fluorierung der festen Uranverbindungen gebildete  $UF_6$  nach vollständigem Verbrauch von  $F_2$  durch das überschüssige  $CBrF_3$  angegriffen werden kann. Daher muß rechtzeitig  $F_2$  hinzugefügt oder das Gemisch abgepumpt werden.

Um die praktische Brauchbarkeit des Gasgemisches zu überprüfen, wurden in weiteren Versuchen technische Trenndüsenelemente künstlich mit  $UF_6$ -Reduktions- und  $UF_6$ -Hydrolyseprodukten verstaubt und anschließend mit gasförmigem  $CBrF_3/F_2$ -Gemisch beaufschlagt. Die Leistungsfähigkeit der Trennelemente wurde vor und nach der Verstaubung sowie nach der Fluorierungsbehandlung durch Trennversuche bestimmt. Darüberhinaus wurde der Zustand der Trennelemente mit raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen dokumentiert. Es zeigt sich, daß die Einwirkung des gasförmigen  $CBrF_3/F_2$ -Gemisches auch unter den geometrisch ungünstigen Verhältnissen der engen Trenndüsenstruktur zur Entfernung der staubförmigen Ablagerungen führt.

Fluorination of Solid  $UF_6$  Decomposition Products by Gaseous Mixtures of  $CBrF_3$  and  $F_2$

### Abstract

Gaseous mixtures of  $CBrF_3$  and  $F_2$  exhibit some advantages in the removal of solid  $UF_6$  decomposition products from uranium enrichment installations. To facilitate optimal application, the self decomposition of these mixtures as well as their interactions with uranyl fluoride have been studied in a stainless steel cell equipped with  $AgCl$  windows for IR analysis. It has been found that self decomposition with low  $F_2$  content causes  $BrF_3$  to show up besides the common reaction products,  $BrF_5$  and  $CF_4$ . The fluorination of uranyl fluoride results in a retardation of the  $BrF_5$  formation as compared to the formation of  $CF_4$  due to a temporary accumulation of bromine in low valency states on the surface of the solid uranium compound. The reaction rate for the fluorination of uranyl fluoride increases within certain limits with decreasing  $F_2$  content of the mixture. For the practical application of the more reactive mixtures with low  $F_2$  content it is important that, after total consumption of  $F_2$  the residual  $CBrF_3$  may attack the  $UF_6$  formed by fluorination of the solid uranium compound. Therefore,  $F_2$  has to be added or the mixture has to be pumped off in time.

To verify the practical usefulness of the gas mixtures, technical separation nozzle elements have been polluted artificially with  $UF_6$  reduction and hydrolysis products and afterwards exposed to the gaseous  $CBrF_3/F_2$  mixture in further experiments. The efficiency of the separation nozzle elements has been determined in separation experiments before and after the pollution as well as after the fluorination treatment. Furthermore, the condition of the separation elements has been recorded by scanning electron micrographs. It has been found that the treatment with the gaseous  $CBrF_3/F_2$  mixture removes the dust deposits even under the geometrically disadvantageous conditions of the narrow separation nozzle structures.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Einleitung und Überblick	1
1. Reaktionskinetische Untersuchungen	3
1.1 Experimentelle Hilfsmittel	3
1.2 Reaktion von $\text{CBrF}_3$ mit $\text{F}_2$ bei verschiedenen Fluormolenbrüchen	9
1.3 Beteiligung der Folgeprodukte $\text{BrF}_3$ und $\text{BrF}_5$ am Angriff auf das $\text{CBrF}_3$	12
1.4 Die katalytische Wirkung der Wand	18
1.5 Mechanismus der Auffluorierung von $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukten	22
2. Verstaubung und Gasphasenreinigung technischer Trenndüsen-elemente	28
2.1 Kenngrößen und Aufbau der Trenndüsen-systeme	28
2.2 Kreislaufapparatur	31
2.3 Erzeugung von Staubablagerungen	35
2.4 Änderung der Leistungsdaten der Trenndüsen-elemente durch Verstaubung und Gasphasenreinigung	38
2.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Verstaubung und Gasphasenreinigung	42
Diskussion der Ergebnisse	44
Literaturverzeichnis	46

## Einleitung und Überblick

Bei dem im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten Trenndüsenverfahren zur Anreicherung des leichten Uranisotops  $^{235}\text{U}$  /1/ wird gasförmiges Uranhexafluorid ( $\text{UF}_6$ ) im Gemisch mit Wasserstoff oder Helium als Arbeitsmedium benutzt. Aufgrund der Radioaktivität des Urans tritt eine schwache Eigenzersetzung des  $\text{UF}_6$  ein /2/. Daneben besteht die Gefahr einer chemischen Reaktion an heißen Anlagenteilen oder mit Feuchtigkeit, die im Fall einer Undichtigkeit zusammen mit der Umgebungsluft in die Anlage eindringen kann.

Eine Überführung der festen  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukte in die engen Trenndüsen kann durch Filter weitgehend verhindert werden /3/. Dennoch ist man an der Möglichkeit interessiert, in der Anlage abgelagerte und unter ungünstigen Umständen als Staub in die Trennelemente transportierte  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukte durch Auffluorieren in gasförmiges  $\text{UF}_6$  zurückzuverwandeln. Da Trenndüsenanlagen keine Temperiereinrichtungen besitzen, sollte der Fluorierungsprozeß bei Raumtemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen.

Auch das seit mehr als 30 Jahren im großtechnischen Maßstab zur  $^{235}\text{U}$ -Anreicherung benutzte Diffusionsverfahren und das neuerdings verwendete Zentrifugenverfahren arbeiten mit gasförmigem  $\text{UF}_6$  (vgl. z.B./4/). Wegen der strikten Geheimhaltung dieser Verfahren ist über das Problem der  $\text{UF}_6$ -Zersetzung in solchen Anlagen und über Möglichkeiten der Wiederauffluorierung von  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukten nur wenig bekannt geworden /5/. Detailliertere Veröffentlichungen über die Umwandlung fester Uranverbindungen in  $\text{UF}_6$  liegen im Zusammenhang mit der  $\text{UF}_6$ -Herstellung (vgl. z.B. /6/) und mit der Aufarbeitung verbrauchter Kernbrennstoffe vor (vgl. z.B. /7/).

Chemische und verfahrenstechnische Probleme bei Verwendung der bekannten Fluorierungsmittel unter den für das Trenndüsenverfahren charakteristischen Bedingungen haben im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen dem Kernforschungszentrum Karlsruhe und der Firma M.A.N., Neue Technologie, München, zu einer Suche nach weiteren Möglichkeiten zur Auffluorierung von  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukten geführt. Dabei wurde gefunden, daß ein



Gemisch aus Bromtrifluormethan ( $\text{CBrF}_3$ \*) und Fluor ( $\text{F}_2$ ) bei der Lösung der vorliegenden Aufgabe chemische und verfahrenstechnische Vorteile bieten kann /8/. Ein etwa äquimolares Gemisch der gasförmigen Komponenten reagiert in der Nähe von Atmosphärendruck bei Anwesenheit von  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukten spontan unter Bildung von gasförmigem  $\text{CF}_4$  und einem Nebel von flüssigem  $\text{BrF}_3$ , der die  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukte schnell auffluoriert. Arbeitet man mit Fluorüberschuß und tieferem Druck, so tritt keine spontane Reaktion ein. Entsprechende Gemische wandeln sich jedoch langsam in gasförmiges  $\text{CF}_4$  und gasförmiges  $\text{BrF}_5$  um, wobei sie ebenfalls  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukte auffluorieren können.

Wegen der verfahrenstechnischen Vorteile des Arbeitens in homogener Gasphase werden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die Vorgänge bei der langsamen Selbstzerersetzung der quasi stabilen gasförmigen Gemische und bei der Auffluorierung von  $\text{UF}_6$ -Zersetzungsprodukten mit Hilfe dieser Gemische untersucht. Es wird gezeigt, daß für beide Vorgänge niederwertige Brom-Fluor-Verbindungen von wesentlicher Bedeutung sind.

Im zweiten Teil der Arbeit werden technische Trennelemente künstlich mit  $\text{UF}_6$ -Reduktions- und Hydrolyseprodukten verstaubt und anschließend mit gasförmigem  $\text{CBrF}_3/\text{F}_2$ -Gemisch (Fluorierungsgemisch) beaufschlagt. Die Leistungsfähigkeit der Trennelemente wird vor und nach der Verstaubung sowie nach der Fluorierungsbehandlung durch Trennversuche bestimmt. Darüberhinaus wird der Zustand der Trennelemente mit raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen dokumentiert. Es zeigt sich, daß die Einwirkung des gasförmigen  $\text{CBrF}_3/\text{F}_2$ -Gemisches auch unter den geometrisch ungünstigen Verhältnissen der engen Trenndüsenstruktur zur Entfernung der staubförmigen Ablagerungen führt.

Anschließend werden die mit dem Einsatz des Fluorierungsgemisches in technischen Trenndüsenstufen zusammenhängenden Fragen diskutiert.

---

\*)  $\text{CBrF}_3$  ist wegen seiner Verwendung als Feuerlösch- und Kältemittel leicht zugänglich.

## 1. Reaktionskinetische Untersuchungen

### 1.1 Experimentelle Hilfsmittel

Da die interessierenden Halogenverbindungen im infraroten Spektralbereich absorbieren<sup>\*)</sup>, lag es nahe, den Ablauf der Reaktionen infrarotspektrometrisch zu verfolgen. Die dabei verwendete Küvette ist in Abb.1 dargestellt. Sie besteht aus einem Edelstahlrohr von 35 mm lichter Weite, das mit zwei Teflon<sup>®</sup>-gedichteten AgCl-Fenstern abgeschlossen ist. Die optische Weglänge beträgt 100 mm. Die Küvette ist mit zwei Druckaufnehmern<sup>\*\*)</sup> für unterschiedliche Meßbereiche ausgestattet und steht über ein Einlaßventil mit der in Abb.2 gezeigten Vakuum- und Gashandhabungsapparatur aus Edelstahl in Verbindung.

Die Küvette ist entsprechend Abb.2 fest in einem Zweistrahl-IR-Spektralphotometer<sup>\*\*\*)</sup> installiert. Zur Speicherung und numerischen Auswertung der Spektren ist das Photometer mit einer Datenstation<sup>\*\*\*\*)</sup> verbunden. Mit Hilfe der bei jeweils mehreren Partialdrücken aufgenommenen Eichspektren der reinen Substanzen gelingt eine relativ genaue quantitative Analyse selbst bei Gemischen von Substanzen, deren Spektren sich stark überlappen. Abb.3 zeigt die charakteristischen Infrarotspektren der interessierenden reinen Substanzen bei vergleichbarer Absorption im Spektralbereich zwischen 1400 und 500  $\text{cm}^{-1}$ . Das jeweils kurz vor dem Einfüllen der Gasproben gemessene Absorptionsspektrum der AgCl-Fenster wurde vom Rechner abgezogen.

- 
- \* ) Die Elemente  $\text{F}_2$  und  $\text{Br}_2$  zeigen im Gaszustand bekanntlich keine IR-Absorption
  - \*\* ) MKS Instruments Deutschland, München: MKS-Baratron-Absolutdrucktransmitter; Typ 221 AHS-C-1000 mbar und Typ 221 AMS-C-10 mbar
  - \*\*\* ) Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen: Zweistrahl-IR-Gitterspektrometer, Modell 682
  - \*\*\*\* ) Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen: IR-Datenstation Modell 3600/PECDS 2

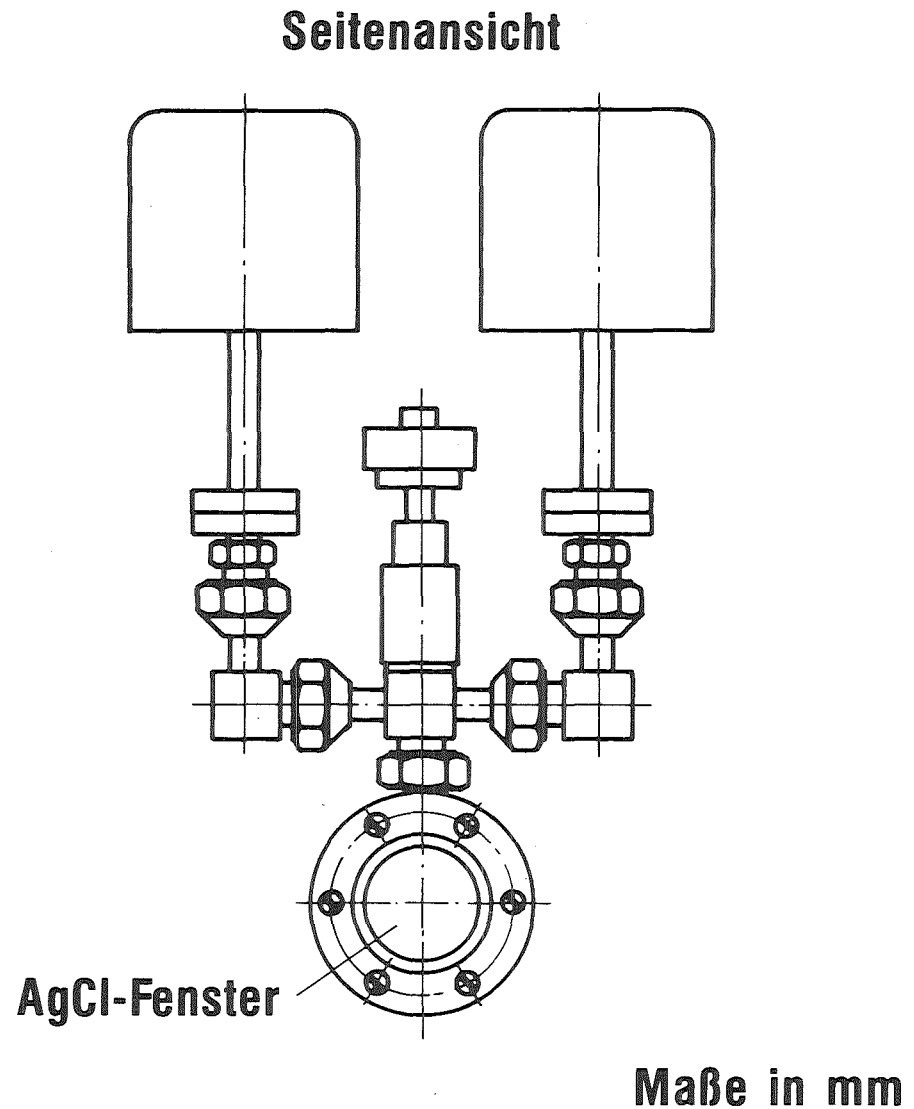
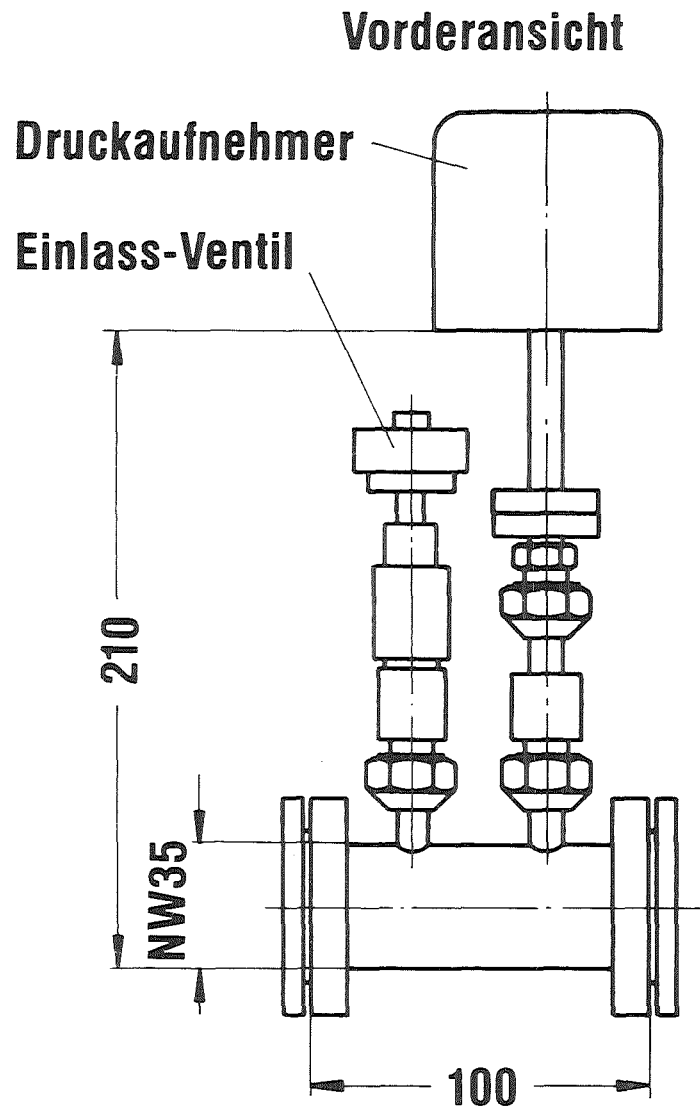


Abb. 1: Küvette aus Edelstahl mit AgCl-Fenstern zur Durchführung chemischer Reaktionen unter kontinuierlicher infrarotspektrometrischer Beobachtung der Partialdrücke von Ausgangs- und Folgeprodukten

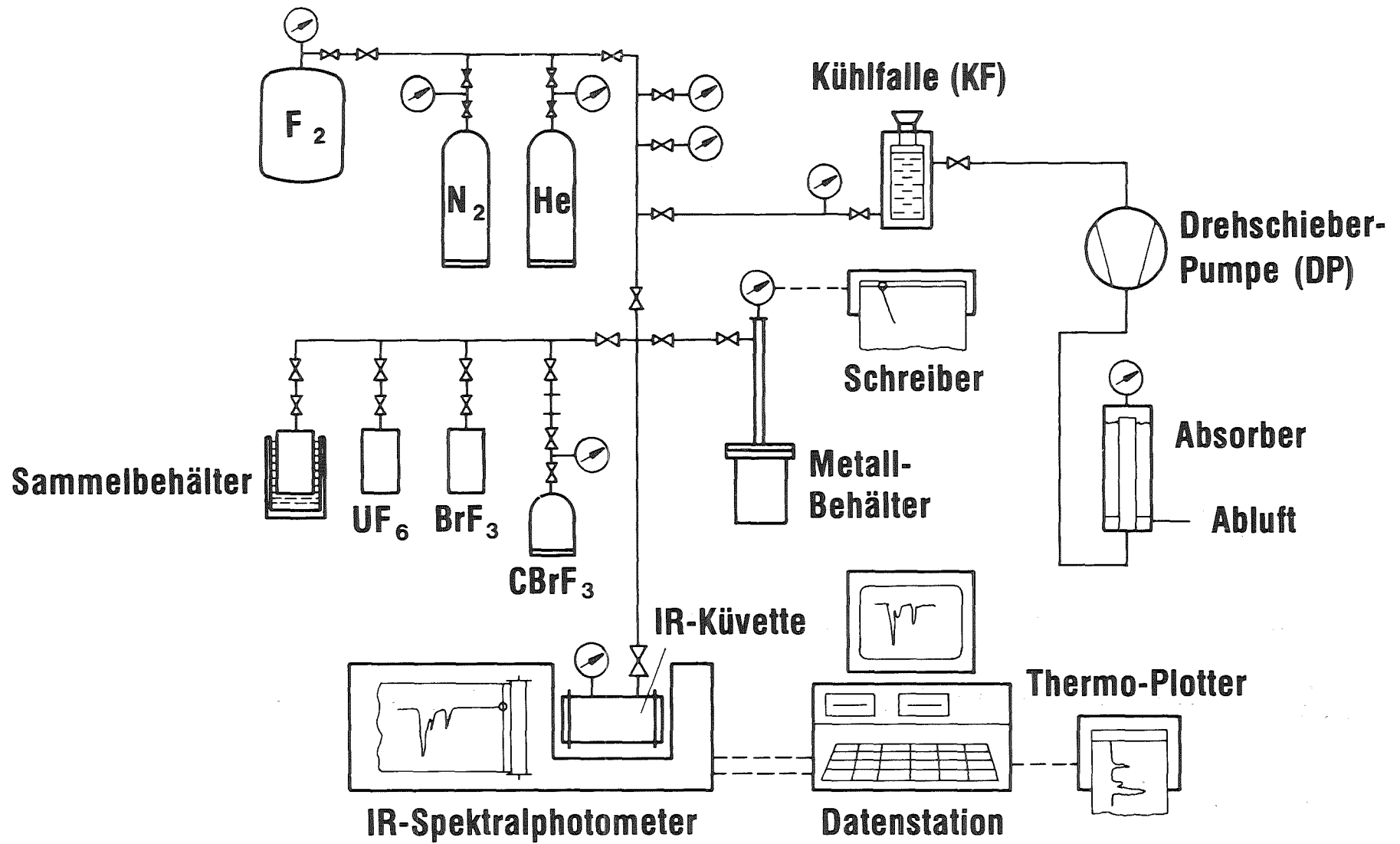


Abb. 2: Schema des Versuchsaufbaus für die reaktionskinetischen Untersuchungen

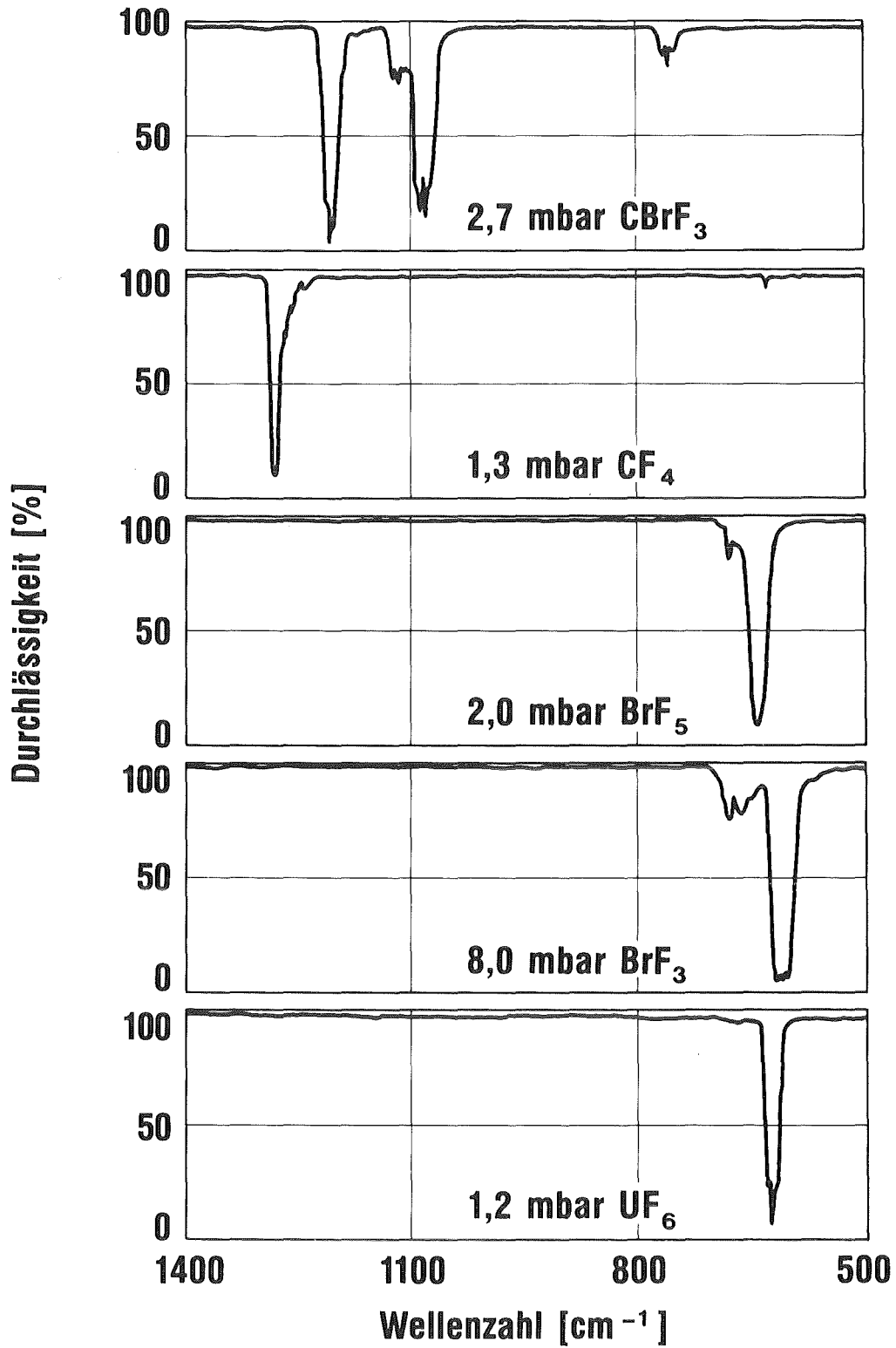


Abb. 3: Charakteristische Infrarot-Spektren der interessierenden reinen Substanzen bei vergleichbarer Absorption

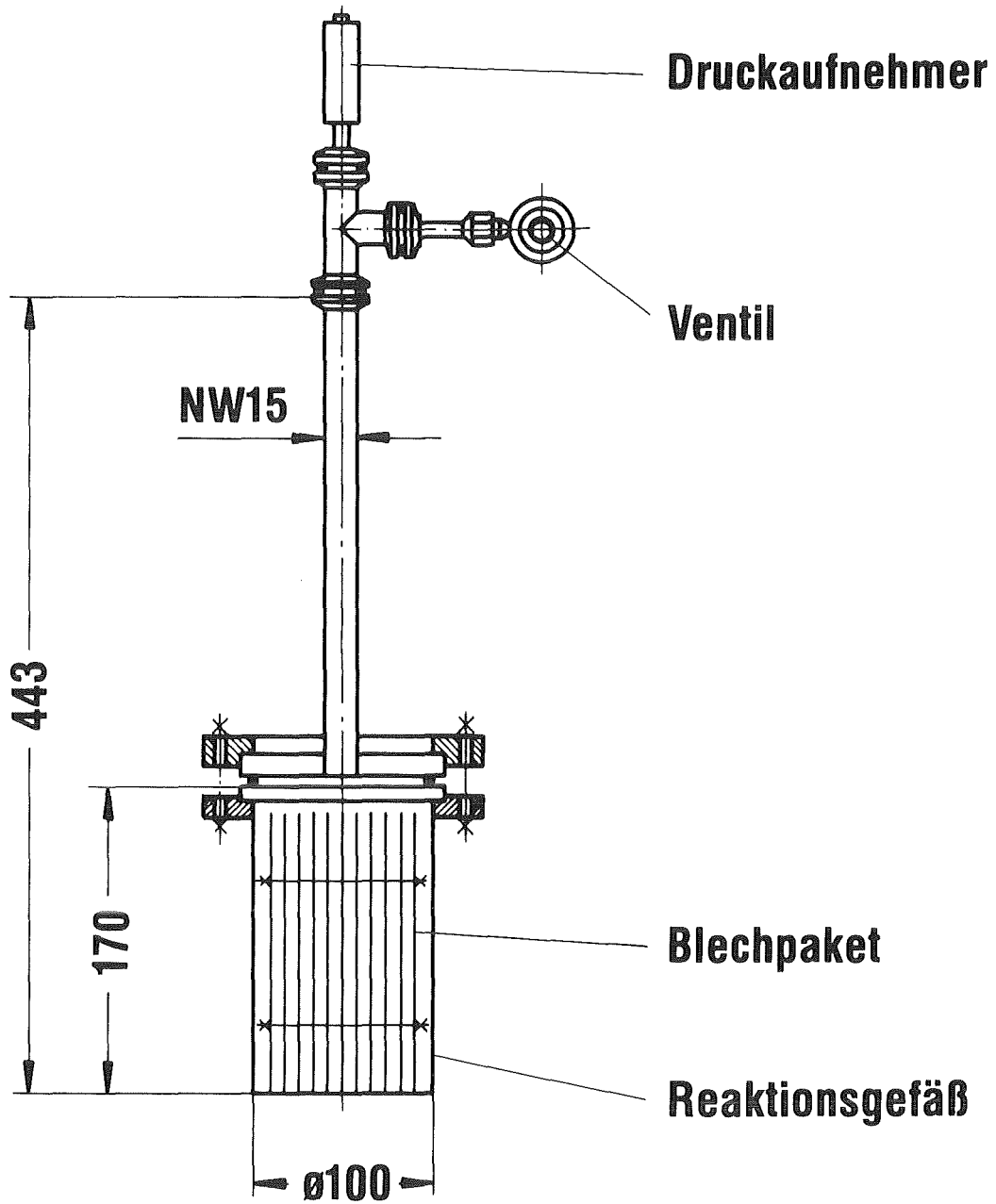
Ein großer Teil der Versuche wurde unmittelbar in der IR-Küvette durchgeführt. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß die Änderung der Partialdrücke der meisten Komponenten kontinuierlich verfolgt werden kann. Um den spezifischen Einfluß der in technischen Isotopentrennanlagen verwendeten Metalle kennenzulernen, wurden darüberhinaus Umsetzungsversuche in entsprechenden Behältern durchgeführt, deren Verhältnis von innerer Oberfläche zu Volumen durch eingesetzte Blechpakete aus dem Behältermaterial in weiten Grenzen verändert werden konnte (Abb.4). Die Gefäße waren ebenfalls an die in Abb.2 gezeigte Ganzmetall-Apparatur angeschlossen. Da die Entnahme von Gasproben und ihre Überführung in die IR-Küvette mit erheblichen Fehlerquellen verbunden sein kann, wurde der Reaktionsablauf in den Metallbehältern im allgemeinen lediglich anhand des Gesamtdruckes verfolgt.

Bei der Durchführung aller Experimente mußte wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten interessierenden Substanzen auf extreme Dichtigkeit geachtet werden. Zur Schaffung einheitlicher Voraussetzungen wurde die gesamte Apparatur nach dem Zusammenbau und dem He-Lecktest sowie vor jeder neuen Versuchsserie etwa zwei Tage lang mit 500 mbar  $F_2$  konditioniert. Zum Evakuieren wurde eine Drehschieberpumpe\*) (DP) mit fluorfester Ölfüllung\*\*) benutzt, der eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle (KF) vorgeschaltet war. Außer zum Verbessern des Vakuums wurde diese Falle zur Trennung von  $CBrF_3$  und  $F_2$  beim Abpumpen nicht vollständig umgesetzter Gemische verwendet, da solche Gemische bei höherem Druck spontan reagieren können (vgl. Einleitung und Überblick).

---

\*) A. Pfeiffer GmbH, Wetzlar; Typ DUO 060 A, in fluorfester Ausführung

\*\*) Montedison Deutschland, Eschborn; Typ Fomblin® Y 016



**Maße in mm**

Abb. 4: Ganzmetall-Behälter zur Untersuchung des spezifischen Einflusses der in technischen Isotopentrennanlagen verwendeten Metalle

## 1.2 Reaktion von CBrF<sub>3</sub> mit F<sub>2</sub> bei verschiedenen Fluormolenbrüchen

Abb.5 zeigt die Abnahme des CBrF<sub>3</sub>-Partialdrucks in der mit 20 mbar CBrF<sub>3</sub> und 80 mbar F<sub>2</sub> gefüllten IR-Küvette. Als Folgeprodukte sind infrarotspektrometrisch CF<sub>4</sub> und BrF<sub>5</sub> zu erkennen, deren Partialdrücke innerhalb der Fehlergrenze gleich schnell ansteigen\*)

Die Reaktion läßt sich durch die Bruttogleichung



beschreiben. Das verwendete Gemisch aus 20 mbar CBrF<sub>3</sub> und 80 mbar F<sub>2</sub> enthielt demnach einen Überschuß an F<sub>2</sub>.

Aus Abb.6 geht hervor, daß bei der Umsetzung eines Gemisches aus 90 mbar CBrF<sub>3</sub> und 10 mbar F<sub>2</sub>, also bei stark unterstöchiometrischem Fluorgehalt, zusätzlich BrF<sub>3</sub> als Folgeprodukt beobachtet wird. Der Partialdruck von CF<sub>4</sub> steigt dabei wesentlich schneller an als die Partialdrücke von BrF<sub>3</sub> und BrF<sub>5</sub>.

Die mit verschiedenen Fluoranteilen erzielten Ergebnisse und die in der Literatur beschriebenen Vorgänge bei der Auffluorierung niederwertiger Brom-Fluor-Verbindungen /9/ sprechen dafür, daß (1) in mindestens drei Schritten abläuft:



Es ist bekannt, daß das in (2) und (3) angenommene Zwischenprodukt BrF mit Br<sub>2</sub> und BrF<sub>3</sub> im Gleichgewicht steht /10/ und unter den angewendeten Versuchsbedingungen infrarotspektrometrisch nicht nachweisbar ist /9/.

---

\*) Abweichungen in der ersten Stunde lassen sich auf Vorgänge beim Vermischen der nacheinander eingefüllten Ausgangssubstanzen zurückführen.



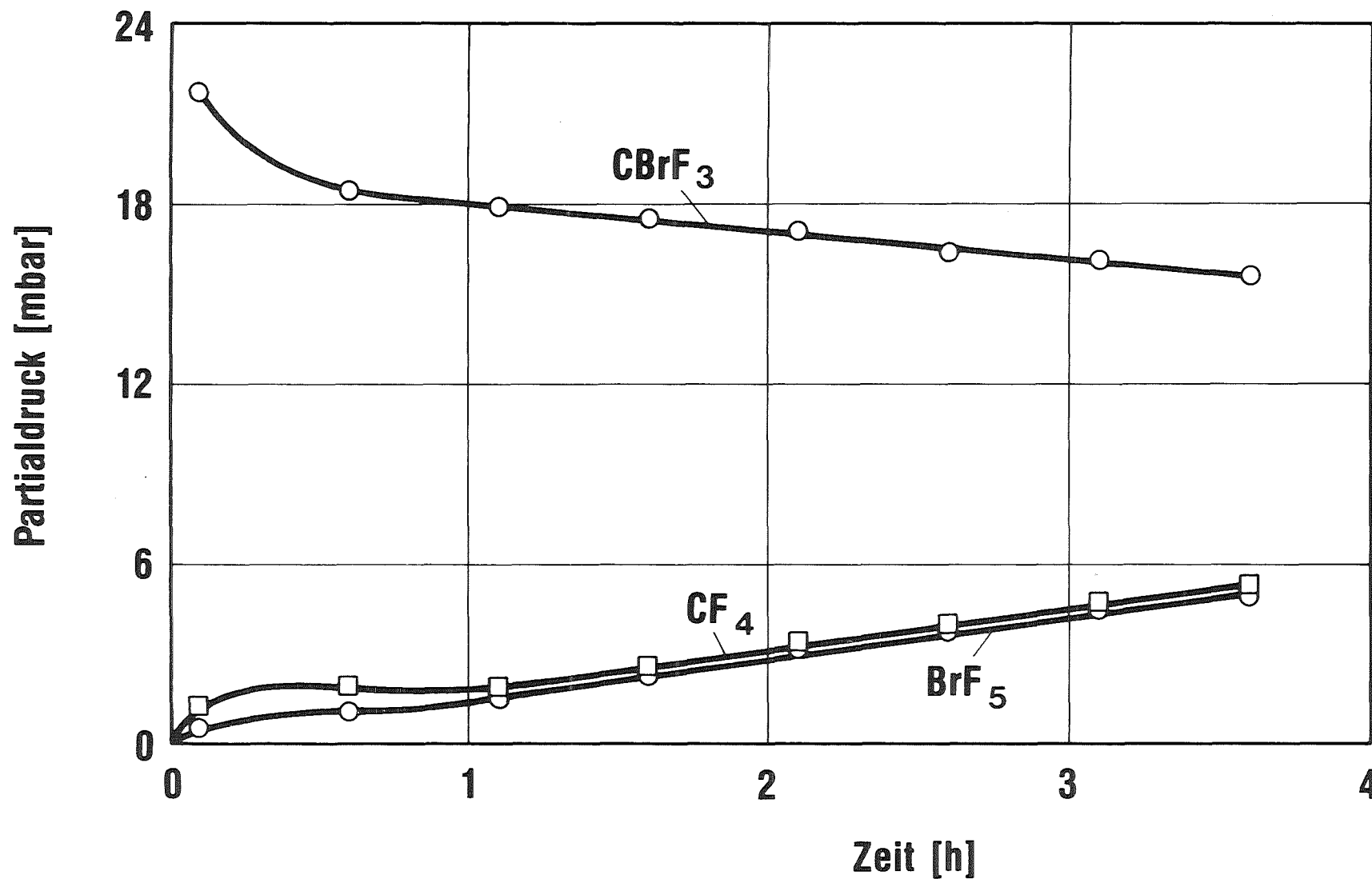


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf der Partialdrücke bei der Reaktion eines Gemisches aus 20 mbar CBrF<sub>3</sub> und 80 mbar F<sub>2</sub>. Als Folgeprodukte sind infrarotspektrometrisch CF<sub>4</sub> und BrF<sub>5</sub> zu erkennen, deren Partialdrücke innerhalb der Fehlergrenze gleich schnell ansteigen.

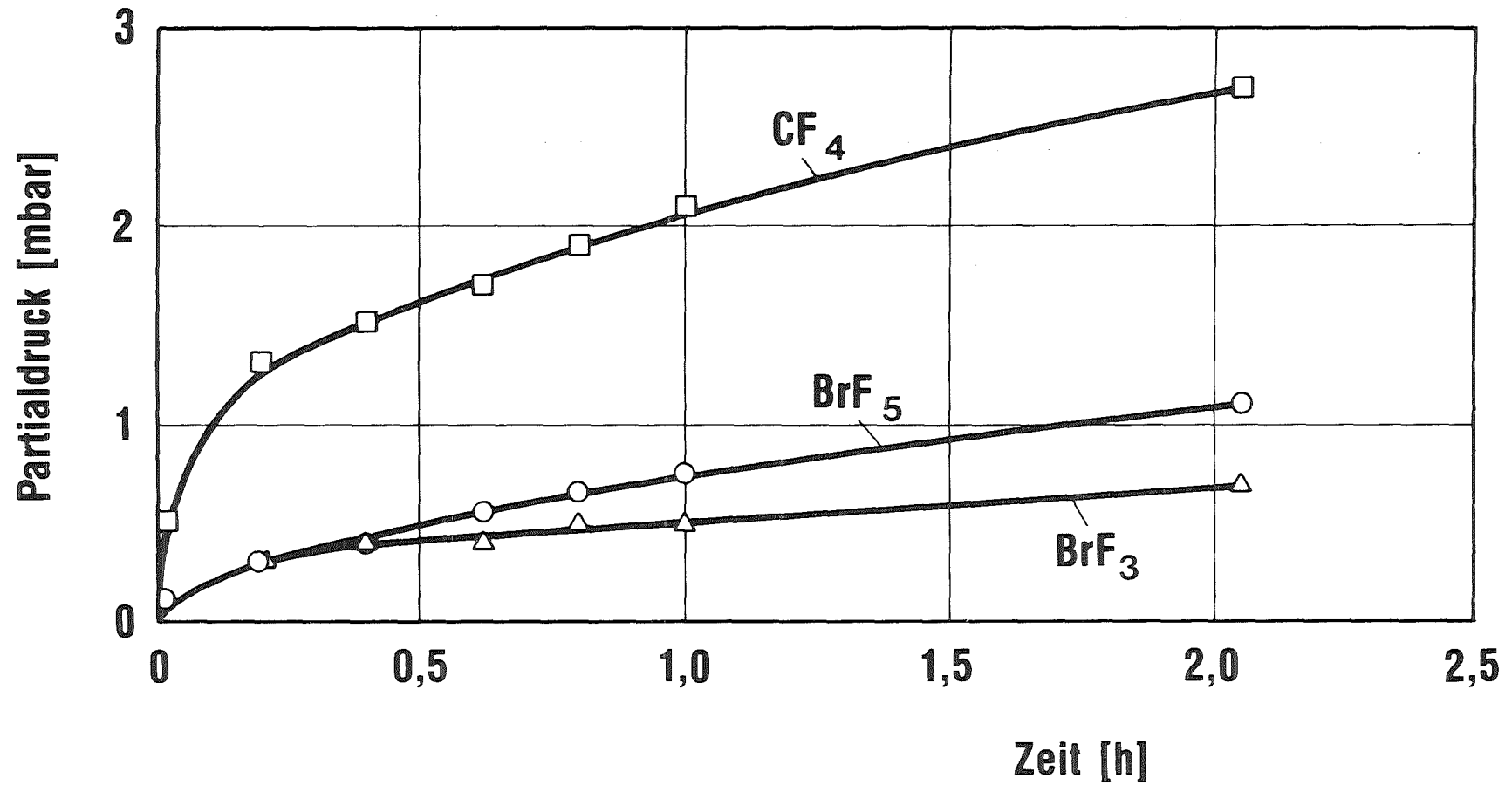
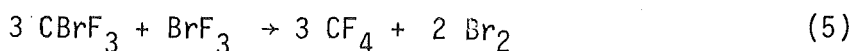


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf der Partialdrücke bei der Reaktion eines Gemisches aus 90 mbar  $\text{CBrF}_3$  und 10 mbar  $\text{F}_2$ . Der Partialdruck von  $\text{BrF}_5$  steigt wesentlich langsamer als der von  $\text{CF}_4$  an. Außerdem wird  $\text{BrF}_3$  als zusätzliches Folgeprodukt beobachtet.

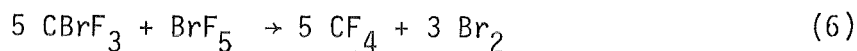
### 1.3 Beteiligung der Folgeprodukte BrF<sub>3</sub> und BrF<sub>5</sub> am Angriff auf das CBrF<sub>3</sub>

Beim fluorarmen CBrF<sub>3</sub>/F<sub>2</sub>-Gemisch (Abb.6) bleibt nach Verbrauch des freien Fluors ein Gemisch aus CBrF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, BrF<sub>3</sub> und BrF<sub>5</sub> übrig. Während CF<sub>4</sub> unter den vorliegenden Bedingungen als chemisch inaktiv angesehen werden kann, muß mit einem Angriff der Folgeprodukte BrF<sub>3</sub> und BrF<sub>5</sub> auf die Ausgangssubstanz CBrF<sub>3</sub> gerechnet werden.

Um die Wirkungen von BrF<sub>3</sub> und BrF<sub>5</sub> getrennt beobachten zu können, wurde CBrF<sub>3</sub> in der IR-Küvette mit reinem BrF<sub>3</sub> bzw. reinem BrF<sub>5</sub> gemischt\*). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Man bemerkt, daß CBrF<sub>3</sub> von beiden Verbindungen unter Bildung von CF<sub>4</sub> angegriffen wird, wobei die Reaktion mit BrF<sub>3</sub> wesentlich schneller als die mit BrF<sub>5</sub> abläuft (vgl. die verschiedenen Zeitmaßstäbe). Der Angriff von BrF<sub>3</sub> bzw. BrF<sub>5</sub> auf CBrF<sub>3</sub> läßt sich durch folgende Bruttogleichungen beschreiben:



bzw.



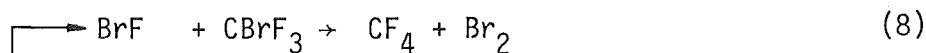
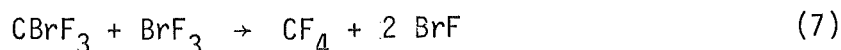
Der in beiden Fällen beobachtete Anstieg des Gesamtdruckes (vgl. Abb.7 und 8) ist demnach auf die Bildung von infrarotspektrometrisch nicht nachweisbarem Br<sub>2</sub> zurückzuführen\*\*).

---

\*) In beiden Fällen wurde zunächst die IR-Küvette wiederholt dem entsprechenden Bromfluorid ausgesetzt, bis dessen Partialdruck praktisch konstant blieb.

\*\*\*) Der im Vergleich zu (5) und (6) überhöhte Druckanstieg dürfte darauf beruhen, daß zusätzliches Brom aus an der Wand sorbierten Bromfluoriden freigesetzt wird.

Zur Klärung der Frage, ob das besonders reaktive Folgeprodukt  $\text{BrF}_3$  auch bei Anwesenheit von freiem Fluor am Angriff auf die Ausgangssubstanz  $\text{CBrF}_3$  beteiligt ist, wurden am Ende des in Abb.7 dargestellten Versuchs ca. 15 mbar Fluor zugegeben. Abb.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Partialdrücke und des Gesamtdruckes vor und nach der Fluorzugabe. Man stellt zunächst fest, daß der  $\text{BrF}_3$ -Partialdruck sich durch die Fluorzugabe fast verdoppelt, und daß ca. 3 mbar  $\text{BrF}_5$  entstehen, was die Fluorierung des nach (5) gebildeten  $\text{Br}_2$  anzeigt. Bemerkenswert ist, daß durch die Fluorzugabe trotz der dadurch bewirkten Erhöhung des  $\text{BrF}_3$ -Partialdruckes die Umsetzungsgeschwindigkeit des  $\text{CBrF}_3$  um mehr als eine Größenordnung abnimmt. Der zunächst überraschende Effekt läßt sich damit erklären, daß die Bruttoreaktion (5) über die Zwischenschritte:



abläuft, wobei die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebliche  $\text{BrF}$ -Konzentration bei Fluorzusatz entsprechend Reaktion (3) zurückgedrängt wird.

Das allgemeine Schema der Reaktion zwischen  $\text{CBrF}_3$  und  $\text{F}_2$ , das auch den möglichen Angriff des  $\text{BrF}_3$  auf die Muttersubstanz berücksichtigt,

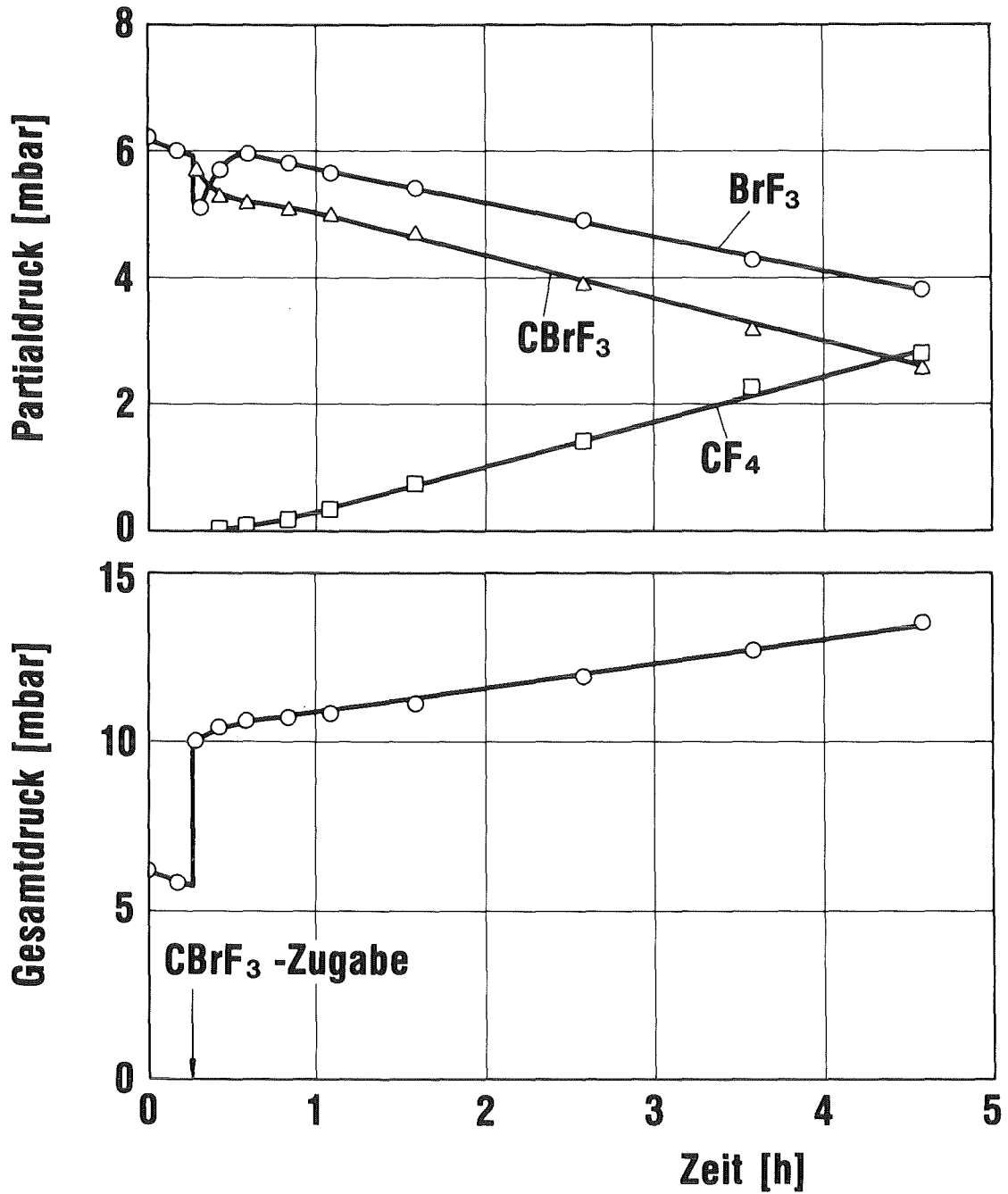


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der Partialdrücke und des Gesamtdruckes bei der Reaktion eines Gemisches aus CBrF<sub>3</sub> und BrF<sub>3</sub>. Aus dem Anstieg des Gesamtdruckes wird geschlossen, daß neben CF<sub>4</sub> infrarotspektrometrisch nicht nachweisbares Br<sub>2</sub> gebildet wird.

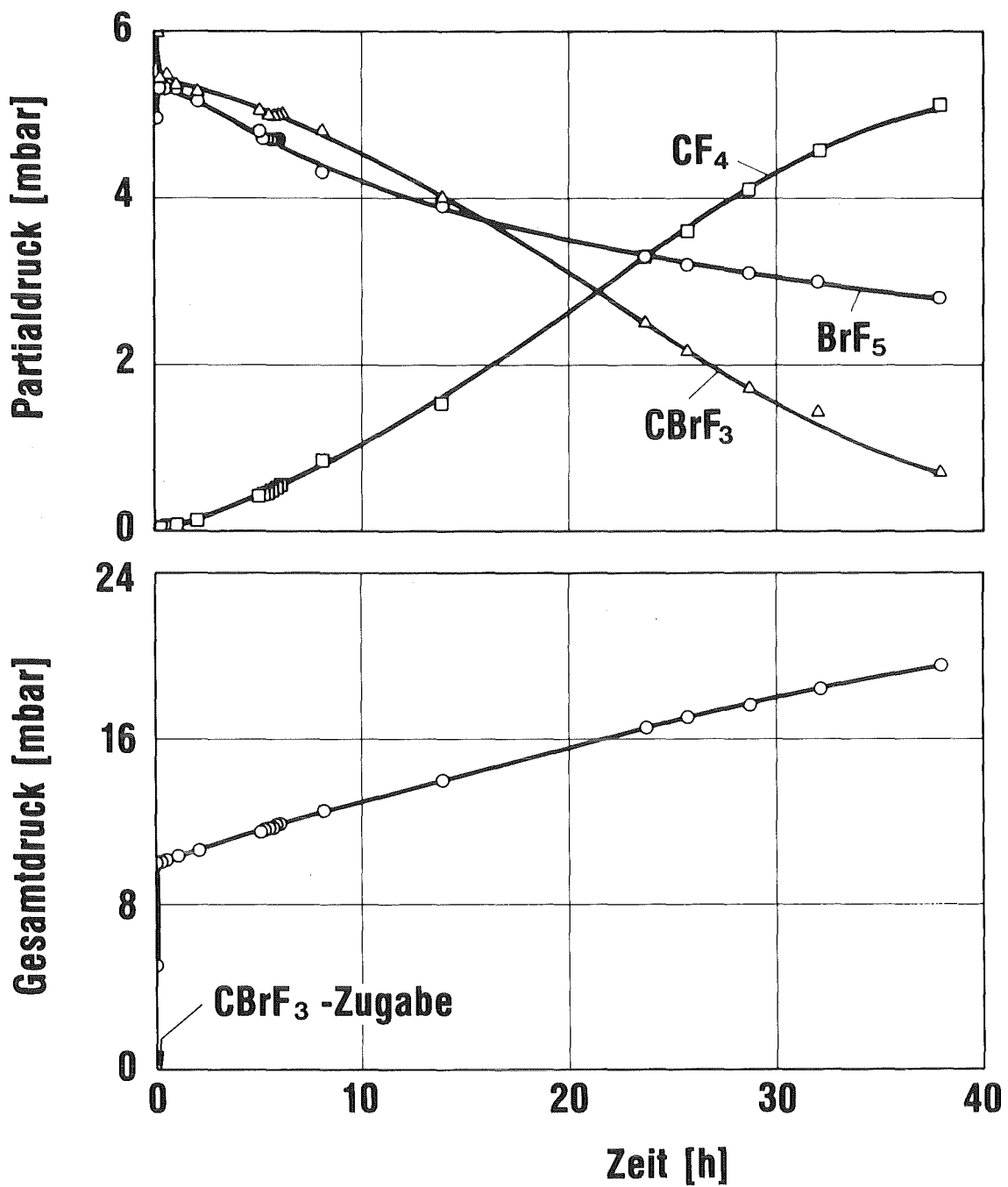


Abb. 8: Zeitlicher Verlauf der Partialdrücke und des Gesamtdruckes bei der Reaktion eines Gemisches aus  $CBrF_3$  und  $BrF_5$ . Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer als die in Abb. 7 gezeigte Reaktion zwischen  $CBrF_3$  und  $BrF_3$  (verschiedene Abszissenmaßstäbe). Aus dem Anstieg des Gesamtdruckes wird wieder auf die Bildung von  $Br_2$  geschlossen.

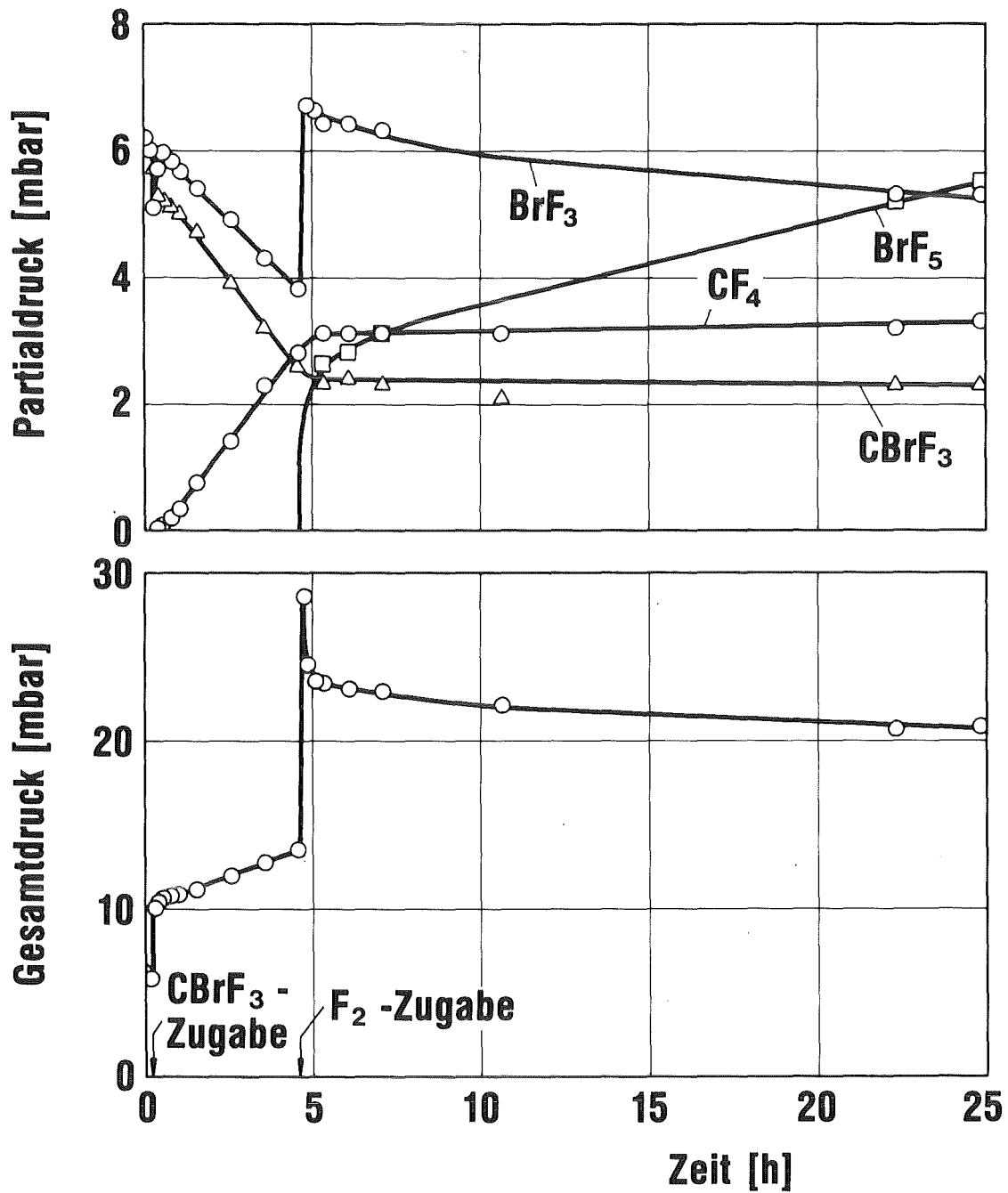
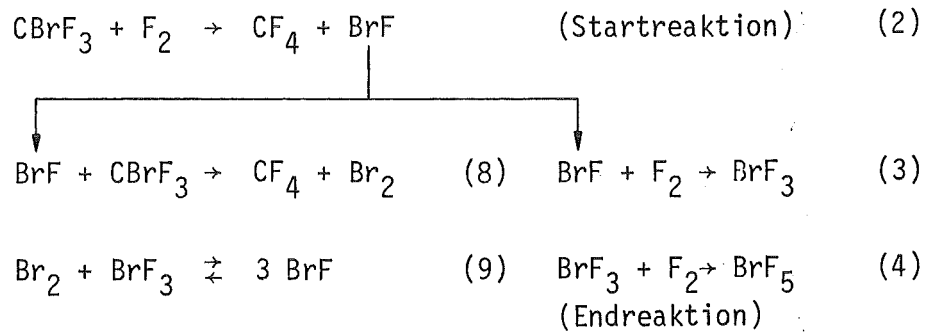


Abb. 9: Fortsetzung des in Abb. 7 gezeigten Versuches nach Zusatz von ca. 15 mbar  $F_2$ . Die Erhöhung des  $BrF_3$ -Partialdruckes und die spontane Bildung von  $BrF_5$  sind mit der Fluorierung des in der vorangehenden Versuchsphase gebildeten  $Br_2$  zu erklären. Bemerkenswert ist, daß durch die Fluorzugabe die Umsetzungsgeschwindigkeit des  $CBrF_3$  um mehr als eine Größenordnung abnimmt.

ergibt sich durch Kombination der Reaktionskette (2)→(3)→(4) mit dem Reaktionszyklus (8)↔(9) entsprechend:



Mit einer wesentlichen Beteiligung des Zyklus (8)↔(9) dürfte jedoch nur bei relativ niedrigen Fluormolenbrüchen zu rechnen sein.



#### 1.4 Die katalytische Wirkung der Wand

Bei den Umsetzungsversuchen in der IR-Küvette wurde beobachtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Vorgeschichte der Küvette abhängen kann, was auf eine katalytische Wirkung der Wand hindeutet. Um den spezifischen Einfluß der beim Bau von Isotopentrennanlagen benutzten Metalle näher kennenzulernen, wurden Umsetzungsversuche in den in Abb.4 gezeigten Behältern aus Edelstahl (Werkstoff Nr. 1.4571), aus einer Aluminiumlegierung (AlMg3) und aus vernickeltem Edelstahl\*) durchgeführt. Der Umsatz konnte dabei anhand des Gesamtdruckes verfolgt werden.

Als Beispiel zeigt Abb.10 den zeitlichen Verlauf des Gesamtdruckes bei der Reaktion eines Gemisches aus 100 mbar  $\text{CBrF}_3$  und 400 mbar  $\text{F}_2$  im Behälter aus Edelstahl. Man bemerkt, daß der Druck in etwa 30 Stunden von 500 auf 400 mbar abfällt und einem Endwert von 300 mbar zustrebt, wie dies für ein Gemisch mit stöchiometrischem Fluorüberschuß aufgrund von (1) zu erwarten ist.

Abb.11 zeigt für das gleiche Gemisch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Verhältnis Oberfläche/Volumen und vom Material des Reaktionsgefäßes. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Halbwertszeit  $\tau$  der Gemischumsetzung benutzt. Aus Abb.11 geht hervor, daß  $\tau$  mit zunehmender spezifischer Oberfläche stark abnimmt. Innerhalb der Streubreite der Meßwerte ist zwischen den Wandmaterialien

---

\*) Die Nickelschicht wurde nach dem Kanigenverfahren stromlos auf dem Grundmaterial abgeschieden. Da die Reduktion zum Ni-Metall mit Hypophosphit erfolgt, ist in der Ni-Schicht ein gewisser P-Anteil eingebaut.

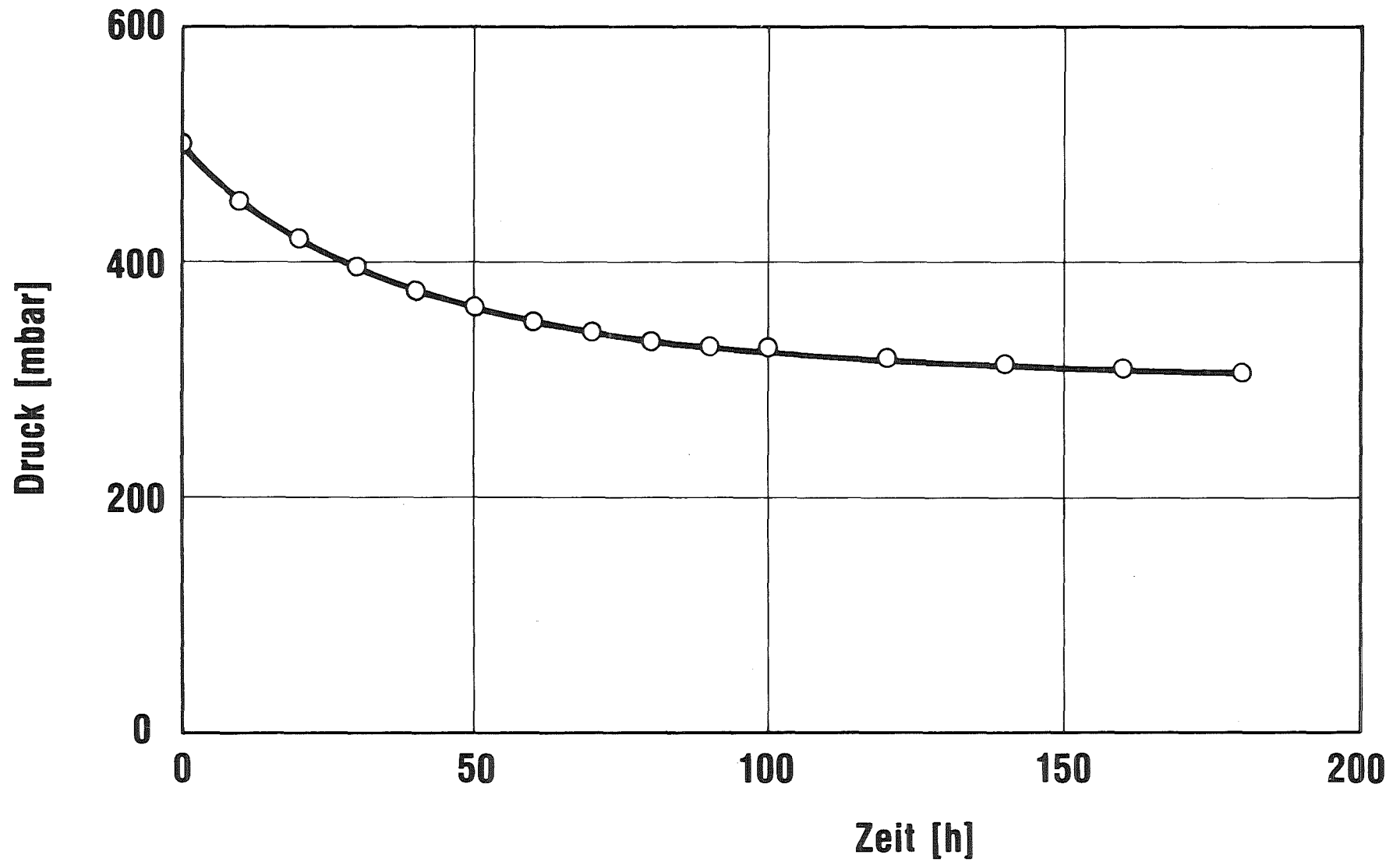


Abb. 10: Zeitlicher Verlauf des Gesamtdruckes bei der Reaktion eines Gemisches aus 100 mbar  $\text{CBrF}_3$  und 400 mbar  $\text{F}_2$  in dem in Abb.4 gezeigten Behälter aus Edelstahl

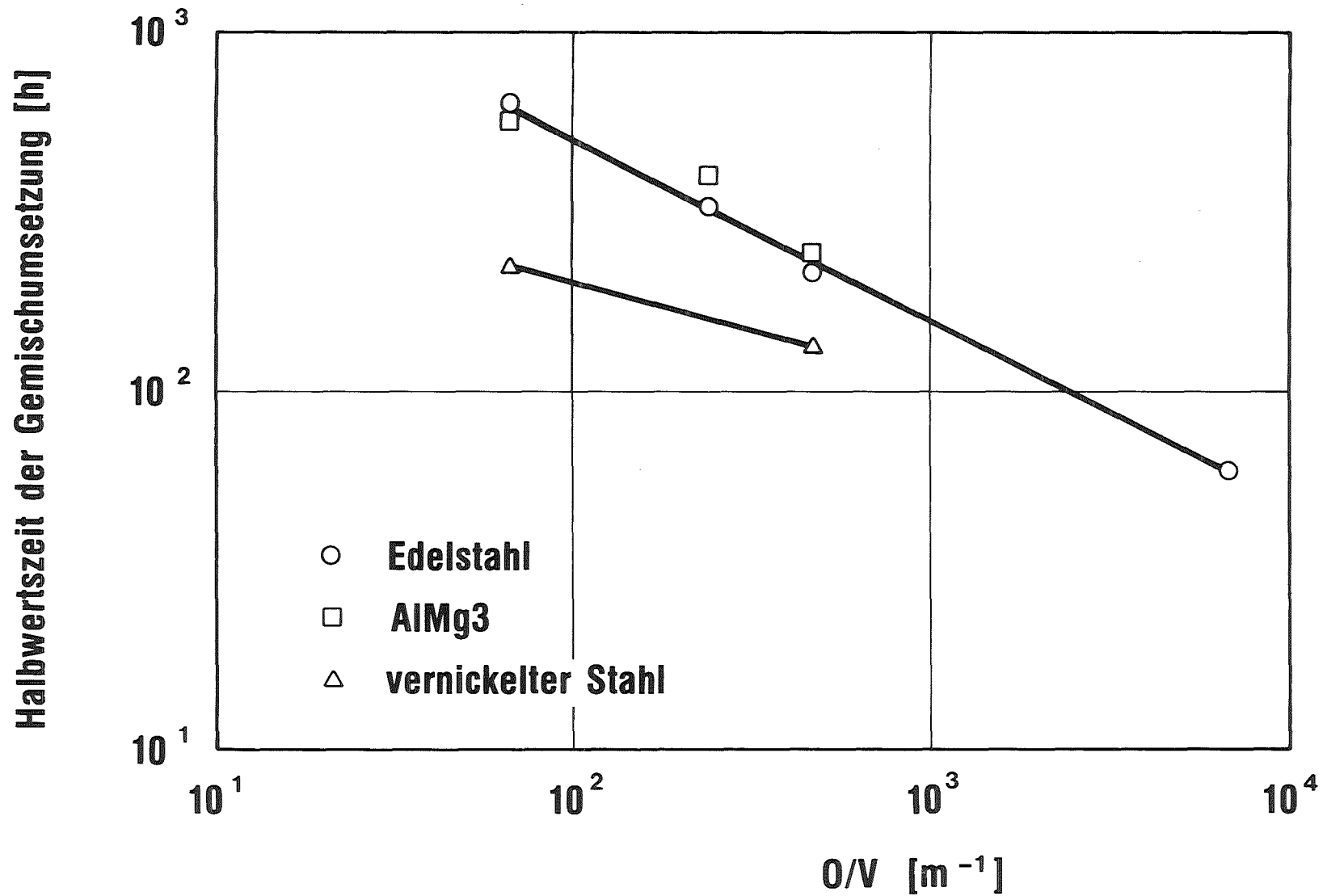


Abb. 11: Abhängigkeit der Halbwertszeit bei der Umsetzung des Gemisches aus 100 mbar CBrF<sub>3</sub> und 400 mbar F<sub>2</sub> von der spezifischen Oberfläche und vom Material des in Abb. 4 gezeigten Reaktionsbehälters

Edelstahl und AlMg3 kein Unterschied zu erkennen (obere Kurve)\*): Dagegen liegen die Halbwertszeiten für die vernickelte Oberfläche deutlich niedriger (untere Kurve).

Um einen Hinweis auf den Mechanismus der Wandkatalyse zu bekommen, wurden die Gefäße aus Edelstahl und Nickel nach Ablauf der Reaktionen zwischen 100 mbar  $\text{CBrF}_3$  und 400 mbar  $\text{F}_2$  evakuiert und entweder mit 100 mbar  $\text{CBrF}_3$  oder mit 500 mbar  $\text{F}_2$  gefüllt. Nach jeweils zwei Tagen wurden Gasproben gezogen und infrarotspektrometrisch analysiert. Es zeigte sich, daß in den  $\text{CBrF}_3$ -Proben  $\text{CF}_4$  und in den  $\text{F}_2$ -Proben  $\text{BrF}_5$  nachzuweisen war. Auf den Wänden mußten also sowohl Brom als auch Fluor, wahrscheinlich in Form einer Brom-Fluor-Verbindung, festgehalten worden sein.

Die auf die Oberflächen bezogenen Ausbeuten sind in Tab.1 zusammengestellt. Man bemerkt, daß die vernickelte Oberfläche eine rund 30 mal höhere Ausbeute an Reaktionsprodukten liefert als die Edelstahloberfläche. Die Parallele zwischen dem aus Tab.1 hervorgehenden Unterschied in der Sorptionsfähigkeit der beiden Materialien für die Brom-Fluor-Verbindung und dem aus Abb.11 hervorgehenden Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit spricht dafür, daß die Reaktion zwischen  $\text{CBrF}_3$  und Fluor über diese von der Wand festgehaltene Brom-Fluor-Verbindung abläuft. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen  $\text{CBrF}_3$  und  $\text{F}_2$  bei Wiederholung der Reaktion in demselben Gefäß ansteigt, wenn zwischen den einzelnen Versuchen lediglich abgepumpt wird. Der An-

---

\*) Zur Ermittlung des Meßpunktes bei  $0/V=6800 \text{ m}^{-1}$  wurden in den Reaktionsbehälter aus Edelstahl Abschnitte aus Edelstahl-Sinterplatten eingebaut: Hersteller Fa. Ugine Carbone, Grenoble, Frankreich, Werkstoff Nr. 1.4435 ( $0/V=10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ). Für die praktische Anwendung des Fluorierungsgemisches ist es von Bedeutung, daß sich bei einem annähernd kugelförmigen Vorratsgefäß von einigen  $\text{m}^3$  Inhalt durch Extrapolation von Abb.11 Halbwertszeiten der Gemischzersetzung von über tausend Stunden ergeben. Das Gemisch ist also in größeren Vorratsgefäßen bei Zimmertemperatur für die praktische Anwendung ausreichend stabil.

stieg der Reaktionsgeschwindigkeit unterbleibt dagegen, wenn eine  $F_2$ - oder eine  $CBrF_3$ -Behandlung der Oberfläche dazwischengeschaltet wird.

Behältermaterial	spez. $BrF_5$ -Ausbeute $\mu\text{mol}/\text{dm}^2$	spez. $CF_4$ -Ausbeute $\mu\text{mol}/\text{dm}^2$
Edelstahl	0,03	0,15
vernickelter Stahl	0,9	4,6

Tabelle 1: Auf die Oberflächen bezogene Ausbeuten an Reaktionsprodukten beim Füllen des Edelstahlbehälters bzw. des vernickelten Behälters mit 100 mbar  $CBrF_3$  bzw. mit 500 mbar  $F_2$

### 1.5 Mechanismus der Auffluorierung von $UF_6$ -Zersetzungsprodukten

Als  $UF_6$ -Zersetzungsprodukte in technischen Urananreicherungsanlagen kommen hauptsächlich das Reduktionsprodukt  $UF_5$  und das Hydrolyseprodukt Uranylfluorid-Hydrat ( $UO_2F_2 \cdot nH_2O$ ) in Frage.  $UF_5$  kann z.B. durch Wechselwirkung von  $UF_6$  mit heißen Metallflächen gebildet werden, während Uranylfluorid-Hydrat durch Reaktion von  $UF_6$  mit Feuchtigkeitsspuren entsteht. Dabei ist bemerkenswert, daß die Anlagerung von Hydrat-Wasser an das Uranylfluorid auch bei starkem  $UF_6$ -Überschuß zu beobachten ist /11/. Bei längerer Einwirkung von feuchter Luft nimmt Uranylfluorid weiteres Wasser auf /12/.  $UF_5$  hydrolysiert unter diesen Bedingungen zu einem Gemisch aus Uranylfluorid-Hydrat und  $UF_4$  /13/.

Keines der  $UF_6$ -Zersetzungsprodukte wird bei Zimmertemperatur merklich von  $F_2$  auffluoriert. Lediglich ein Teil des bei der Lagerung an feuchter Luft eingebauten Hydratwassers wird unter HF- und  $O_2$ -Bildung wieder entfernt. Dagegen wurde in Vorversuchen festgestellt, daß das  $CBrF_3/F_2$ -Gemisch alle erwähnten  $UF_6$ -Zersetzungsprodukte unter Rückbildung von  $UF_6$  angreift.

Der Mechanismus der Auffluorierung von  $UF_6$ -Zersetzungsprodukten wurde am Beispiel des Uranylfluorid-Hydrats näher untersucht, das in der IR-Küvette (Abb.1) aus 5 mbar  $UF_6$  durch Lufteinlaß erzeugt wurde. Nach 20 Stunden wurde die Gasphase abgepumpt und das feste Reaktionsprodukt mit 100 mbar  $F_2$  drei Tage lang getrocknet. Die Fluorierungsgemische wurden in der Küvette durch Vorlegen des  $F_2$  und Aufdrücken des  $CBrF_3$  hergestellt.

Der obere Teil von Abb.12 zeigt das Ergebnis bei Verwendung eines Gemisches aus 20 mbar  $CBrF_3$  und 80 mbar  $F_2$ . Man bemerkt, daß neben  $UF_6$  die gleichen Produkte wie bei der Selbstzersetzung des Gemischs entstehen ( $CF_4$  und  $BrF_5$ ). Im Gegensatz zu dem mit dem gleichen Gasgemisch ohne Uranylfluorid durchgeführten Versuch (Abb.5) bleibt die zeitliche Entwicklung des  $BrF_5$ -Partialdrucks jedoch deutlich hinter der des  $CF_4$ -Partialdrucks zurück.

Nach 1,7 Stunden wurde der Versuch durch Evakuieren der Küvette unterbrochen und mit einem Gemisch aus 90 mbar  $CBrF_3$  und 10 mbar  $F_2$  fortgesetzt. Aus dem unteren Teil der Abb.12 geht hervor, daß die Anstiegsgeschwindigkeiten der Partialdrücke von  $UF_6$  und  $CF_4$  durch den Übergang auf das fluorarme Gemisch leicht erhöht werden, während die Bildungsgeschwindigkeit des  $BrF_5$  abnimmt. Im Gegensatz zu dem mit dem gleichen Gasgemisch ohne Uranylfluorid durchgeführten Versuch (Abb.6) ist hier infrarotspektrometrisch kein  $BrF_3$  nachzuweisen.

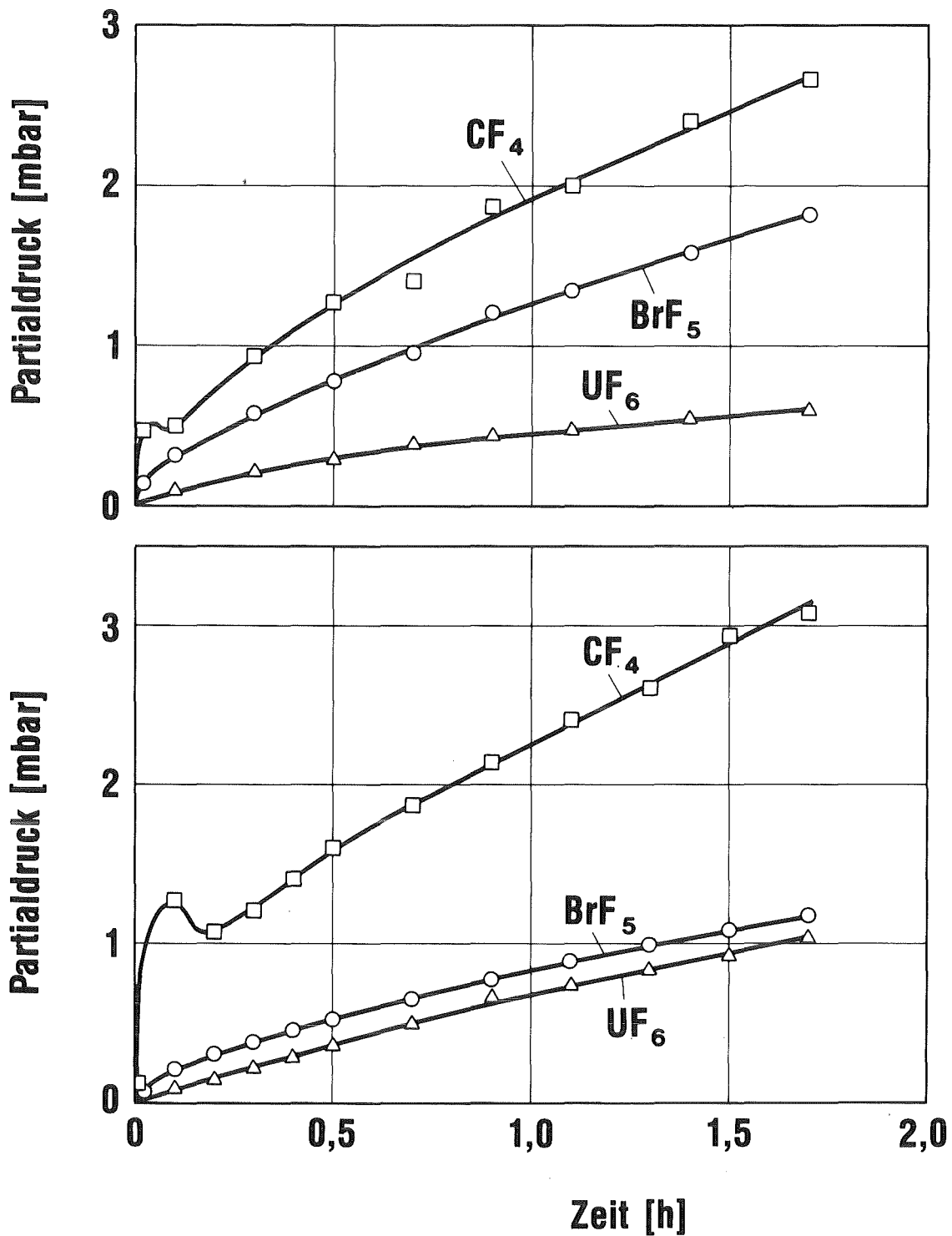
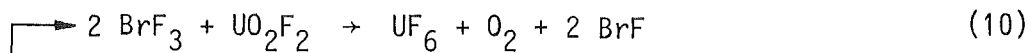
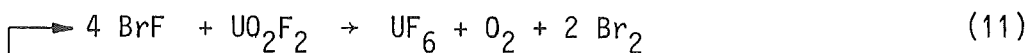


Abb. 12: Zeitlicher Verlauf der Partialdrücke bei der Auffluorierung von Uranylfluorid mit einem Gemisch aus 20 mbar CBrF<sub>3</sub> und 80 mbar F<sub>2</sub> (oben) bzw. 90 mbar CBrF<sub>3</sub> und 10 mbar F<sub>2</sub> (unten)

Die Ergebnisse lassen sich mit der Annahme erklären, daß für die Auffluorierung des Uranylfluorids die niederwertigen Brom-Fluor-Verbindungen von besonderer Bedeutung sind. In vereinfachter Schreibweise, d.h. ohne Berücksichtigung der Reaktion mit  $H_2O$ , dürfte bei ausreichendem Fluorangebot gelten:



Während bei Fluormangel auch mit dem Zyklus:



und dem Zyklus (8)⚡(9) zu rechnen ist. Diese Vorgänge spielen sich weitgehend auf der großen Oberfläche des staubförmigen Uranylfluorids ab, die die Brom-Fluor-Verbindungen für längere Zeit festhält. Dadurch wird es verständlich, daß selbst bei Fluorüberschuß die  $\text{BrF}_5$ -Bildung hinter der  $\text{CF}_4$ -Bildung zurückbleibt (Abb.12 oben), und daß bei Fluormangel kein  $\text{BrF}_3$  in der Gasphase zu beobachten ist (Abb.12 unten).

Für einen eventuellen praktischen Einsatz des besonders reaktiven Gemisches mit unterstöchiometrischem Fluoranteil ist die Frage von Bedeutung, was geschieht, wenn der Fluorvorrat aufgebraucht ist, und auch die Reaktionen (5) und (6) abgelaufen sind. Das gebildete  $\text{UF}_6$  liegt dann im Gemisch mit  $\text{CF}_4$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{CBrF}_3$  vor. Während  $\text{CF}_4$  und  $\text{Br}_2$  für das  $\text{UF}_6$  keine Gefahr darstellen, muß wegen der großen Tendenz des  $\text{CBrF}_3$ , sein Brom gegen Fluor auszutauschen, prinzipiell mit einem Angriff dieser Verbindung auf das  $\text{UF}_6$  gerechnet werden.



Wie aus Abb.13 hervorgeht, zeigten Versuche mit reinen  $\text{CBrF}_3/\text{UF}_6$ -Gemischen in der IR-Küvette, daß solche Gemische praktisch stabil sind, wenn die Küvette durch mehrfaches Auspumpen und Konditionieren mit  $\text{CBrF}_3$  von adsorbierten Brom-Fluor-Verbindungen befreit worden ist. Wenn die Küvette dagegen nach Umsetzungsversuchen mit  $\text{CBrF}_3/\text{F}_2$ -Gemischen mit Brom-Fluor-Verbindungen belegt ist, wird nach Verbrauch des Fluors auch anwesendes  $\text{UF}_6$  von  $\text{CBrF}_3$  unter Bildung von  $\text{CF}_4$  angegriffen.

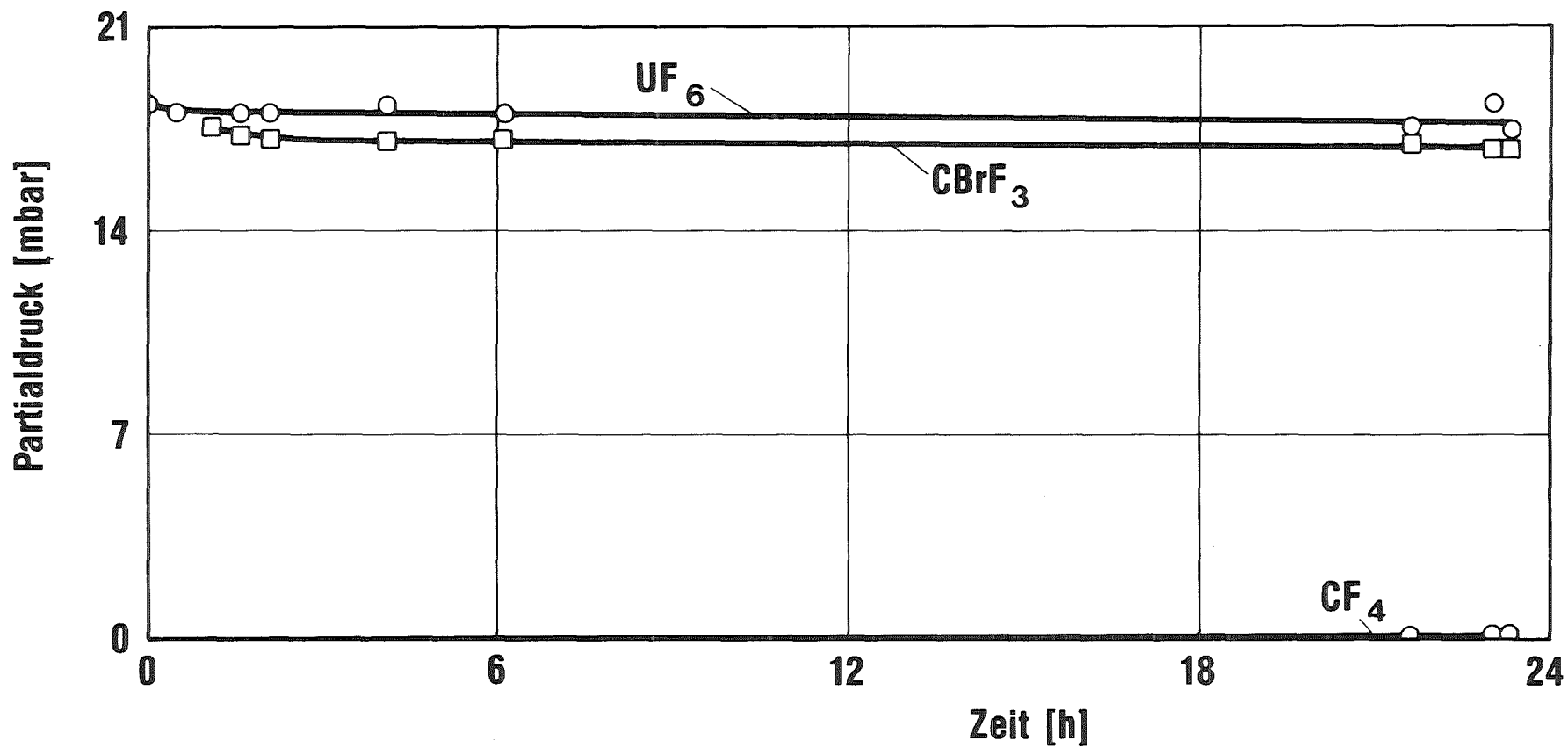


Abb. 13: Zeitlicher Verlauf der Partialdrücke bei einem Experiment mit einem etwa äquimolaren Gemisch aus CBrF<sub>3</sub> und UF<sub>6</sub> in der von Bromfluoriden befreiten Küvette. Das Gemisch ist unter diesen Bedingungen nahezu stabil.

## 2. Verstaubung und Gasphasenreinigung technischer Trenndüsenelemente

### 2.1 Kenngrößen und Aufbau der Trenndüsenysteme

Zur praktischen Erprobung der Auffluorierungsmethode wurden technische Trenndüsenelemente künstlich mit  $UF_6$ -Reduktions- und Hydrolyseprodukten verstaubt und anschließend mit  $CBrF_3/F_2$ -Gemisch beaufschlagt. Die Leistungsfähigkeit der Trennelemente wurde vor und nach der Verstaubung sowie nach der Fluorierungsbehandlung durch Trennversuche bestimmt. Darüberhinaus wurde der Zustand der in den Trennelementen enthaltenen Trenndüsenysteme mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dokumentiert.

Die Funktion der Trenndüsenysteme und die im folgenden verwendeten Bezeichnungen gehen aus Abb.14 hervor. Ein unter dem Einlaßdruck  $p_0$  stehendes Gemisch aus 4.2 Mol%  $UF_6$  in  $H_2$  expandiert entlang einer gekrümmten Umlenkwand, an deren Ende es von einem Abschälerblech in eine an  $^{235}U$  angereicherte leichte bzw. eine an  $^{238}U$  angereicherte schwere Fraktion aufgeteilt wird. Die beiden Fraktionen werden unter den Drücken  $p_L$  bzw.  $p_S$  getrennt abgesaugt.

Aus den massenspektrometrisch bestimmten Häufigkeitsverhältnissen  $n_{235}/n_{238}$  der Isotope in der leichten und schweren Fraktion wird der Elementareffekt der Isotopentrennung

$$\epsilon_A = \frac{(n_{235}/n_{238})_{\text{leichte Fraktion}}}{(n_{235}/n_{238})_{\text{schwere Fraktion}}} - 1 \quad (13)$$

berechnet. Daneben interessiert das sogenannte Uranabschälverhältnis  $\mathcal{D}_U$ , das sich aus den gravimetrisch bestimmten Molströmen des  $UF_6$  in der leichten und schweren Fraktion ( $L_{UL}$  bzw.  $L_{US}$ ) gemäß

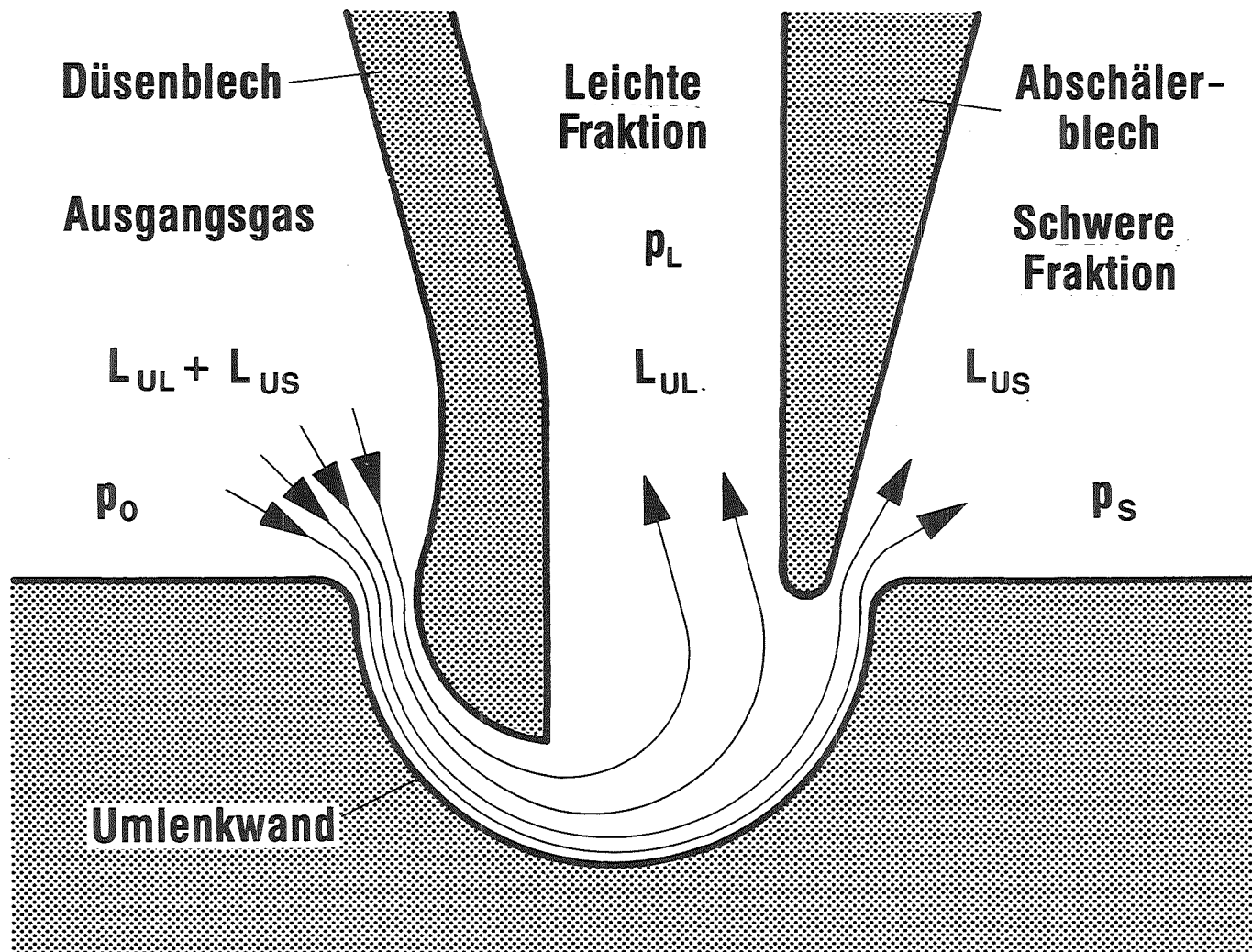
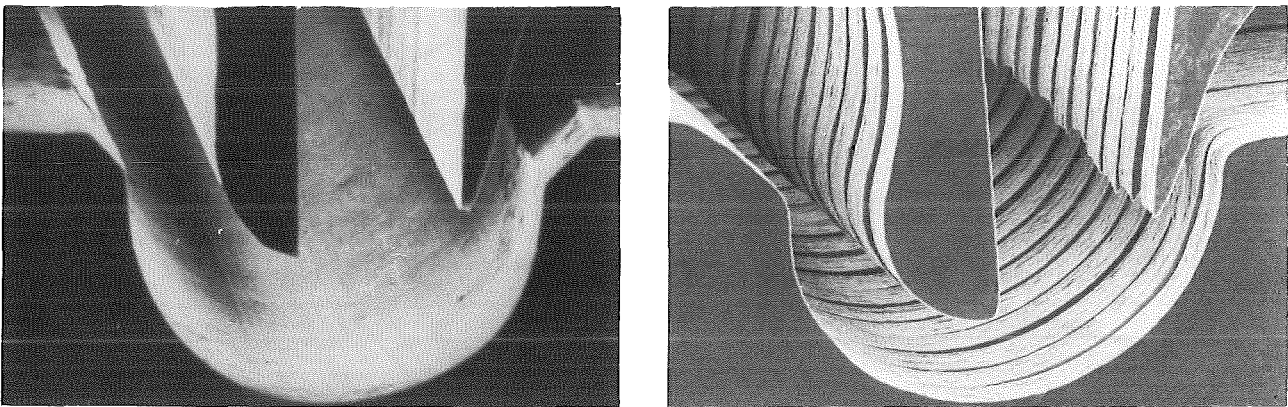


Abb. 14: Schema der für die Verstaubungs- und Reinigungsversuche verwendeten Trenndüsenysteme

$$\mathcal{S}_U = \frac{L_{UL}}{L_{UL} + L_{US}} \quad (14)$$

ergibt.

Abb.15 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Trenndüsensysteme, die nach einer spanabhebenden Methode von der Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH (MBB), München, (links) bzw. durch Stapeln geätzter Metallfolien von der Siemens AG, München, (rechts) hergestellt wurden\*). Der Radius der Umlenkrollen beträgt in beiden Fällen 100  $\mu\text{m}$ .



100  $\mu\text{m}$

Abb. 15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Trennstrukturen beim MBB-Element (links) und beim Siemens-Element (rechts)

---

\*) Eine genauere Beschreibung der technischen Trennelemente und der Herstellungsverfahren findet man u.a. in /1/, vgl. auch Abschnitt 2.5.

## 2.2 Kreislaufapparatur

Die Experimente wurden mit der in Abb.16 schematisch dargestellten Kreislaufapparatur durchgeführt.

Bei der Bestimmung der Leistungsdaten der Trennelemente strömt das  $UF_6/H_2$ -Gemisch aus dem Vorratsbehälter VB mit etwa  $0,5\text{ m}^3$  Inhalt über das Regelventil VO in die das Trennelement enthaltende Trennkammer TK. Die leichte und die schwere Fraktion L bzw. S werden über die Regelventile VL bzw. VS kontinuierlich abgesaugt. Für störungsfreie  $UF_6$ -Entnahmen sind an die Zu- und Abführleitungen über absperrbare Konvektionskreise die Probenbehälter DB, LB und SB angeschlossen. Ihre  $UF_6$ -Inhalte werden von Zeit zu Zeit zur Isotopenanalyse und Mengenbestimmung in die Pipetten  $\pi_0$ ,  $\pi_L$  und  $\pi_S$  übergefroren. Hinter den Ventilen VL und VS saugt ein Spiralverdichter SV\*) die beiden Fraktionen gemeinsam an und fördert sie in den Vorratsbehälter zurück.

Das zum Ansetzen des Gemischvorrats verwendete  $UF_6$  wird durch Einfrieren in einer mit Eiswasser gekühlten Falle und Abpumpen weitgehend von HF befreit. Der benutzte hochreine Wasserstoff strömt über eine aus einer Palladium-Silber-Legierung bestehende Diffusionsmembran\*\*) in das Vorratsgefäß.

Zur Herstellung von Reduktionsstaub ist die Apparatur mit einem Photoreaktor PR ausgerüstet, dessen Funktion in Abschnitt 2.3 näher beschrieben ist.

---

\*) Normetex S.A., Pont-Audemer, Frankreich; max. Saugleistung  $150\text{ m}^3/\text{h}$

\*\*) Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG, Hanau; Typ PA 400

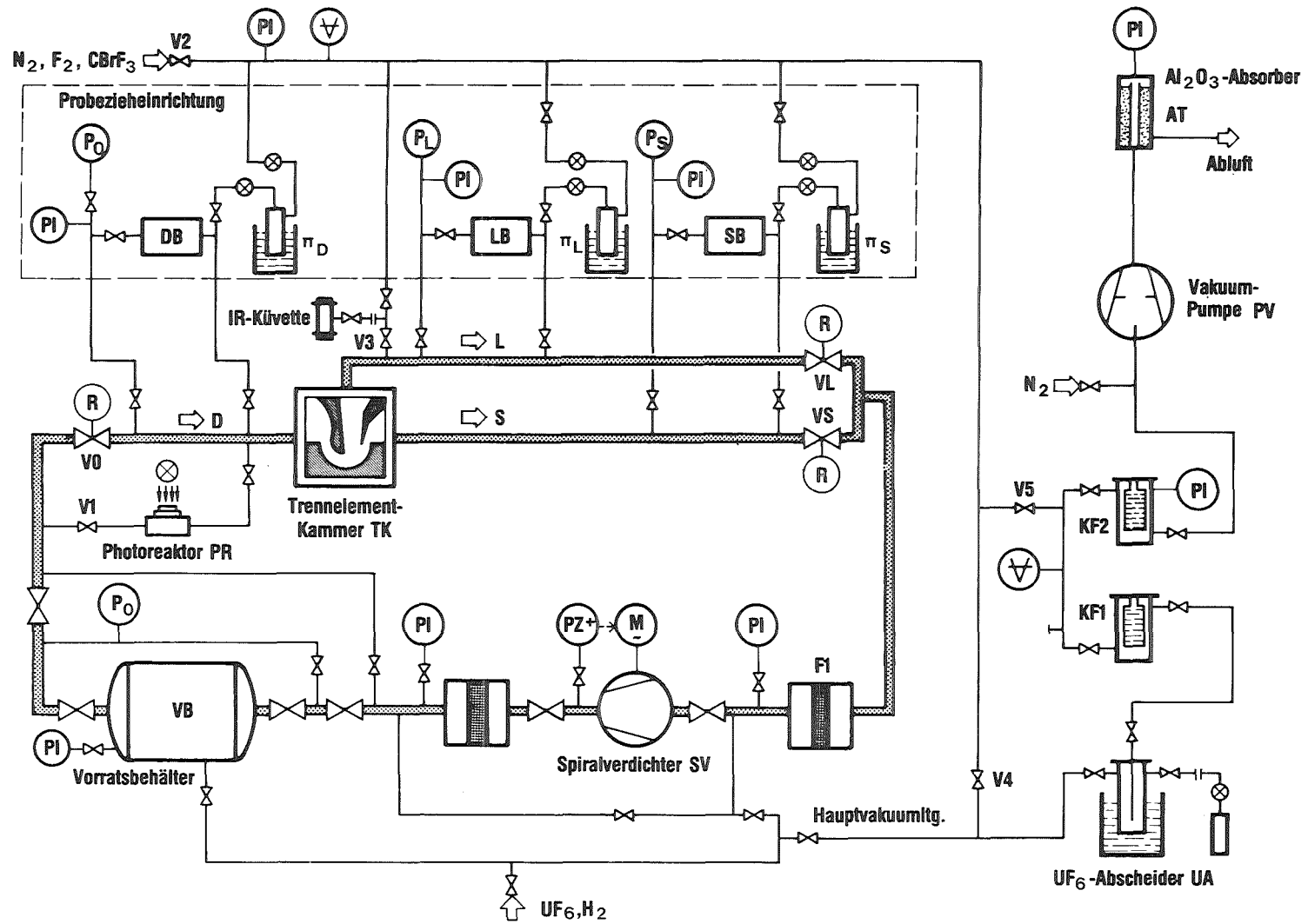


Abb. 16: Fließschema der Kreislaufapparatur zur Bestimmung der Leistungsdaten der Trennelemente und zur Durchführung der Verstaubung und Gasphasenreinigung (Symbolerklärung:  $\odot$  Wärmeleitungsvakuummeter, restliche Kennbuchstaben für die MSR-Technik nach DIN 19227)

Bei der Gasphasenreinigung werden die Fluorierungsmittel über die Ventile V2 und V3 in die mit den Ventilen V0, VL und VS abgesperrte Trennelementkammer eingelassen. Für die infrarotspektrometrische Überwachung der Gemische ist eine mit AgCl-Fenstern ausgerüstete Küvette angeschlossen.

Die Anlage kann mit der Vakuumpumpe PV\*) über den UF<sub>6</sub>-Abscheider UA sowie die Kühlfallen KF1 und KF2 unter Berücksichtigung der in Abschnitt 1.1 erwähnten Sicherheits Gesichtspunkte entleert werden.

Außer dem Vorratsbehälter (AlMg3) sind alle Teile der Apparatur aus Edelstahl (1.4571). Die Rohrleitungen (NW 10 bis NW 35) und die Ventile besitzen ConFlat<sup>®</sup>-Flanschanschlüsse, die mit OFHC-Kupferdichtungen bestückt sind. Die Trennkammer wird mit Teflon-PFA<sup>®</sup> und der Vorratsbehälter mit einem Rein-Al-Ring gedichtet. Die Trennelemente werden in der Trennkammer mit Viton<sup>®</sup>-Dichtungen montiert. Die Apparaturventile sind metallgedichtete Faltenbalgventile\*\*), deren Gehäuse und Schneiden aus Edelstahl und deren Ventilteller aus Kupfer bestehen. An peripheren Anschlüssen werden auch Ventile mit Teflon-PFA<sup>®</sup>-Ventiltellerdichtungen\*\*\*) verwendet.

Zur Erfassung der Betriebsdrücke sind Absolutdruckaufnehmer\*\*\*\*) und direktanzeigende Feder-Vakuummeter (Bourdon-Röhren)\*\*\*\*\*) eingesetzt. Die Evakuierungsleitungen sind mit Druckmeßröhren für den Feinvakuumbereich versehen\*\*\*\*\*).

---

\*) A. Pfeiffer GmbH, Wetzlar; Typ DUO 060 A, Nennsaugleistung 60 m<sup>3</sup>/h, Enddruck 10<sup>-3</sup> mbar, in fluorfester Ausführung mit Fomblin<sup>®</sup>-Füllung

\*\*\*) Balzers AG, Liechtenstein; Typ UVH 016

\*\*\*\*) Druva GmbH, Eppelheim; Typ 331D und 331E

\*\*\*\*\*) Bell & Howell Ltd., Basingstoke, GB; Typ BHL 4101-00-03 bzw. 4105-00-03 mit den Meßbereichen 0 bis 1 bar bzw. 0 bis 350 mbar

\*\*\*\*\*) Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG, Köln; Typ 160 40, Meßbereich 0-1020 mbar

\*\*\*\*\*) Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG, Köln; Thermovac TR 206, Meßbereich 1000-10<sup>-3</sup> mbar



Abb.17 zeigt eine Ansicht der Kreislaufapparatur.

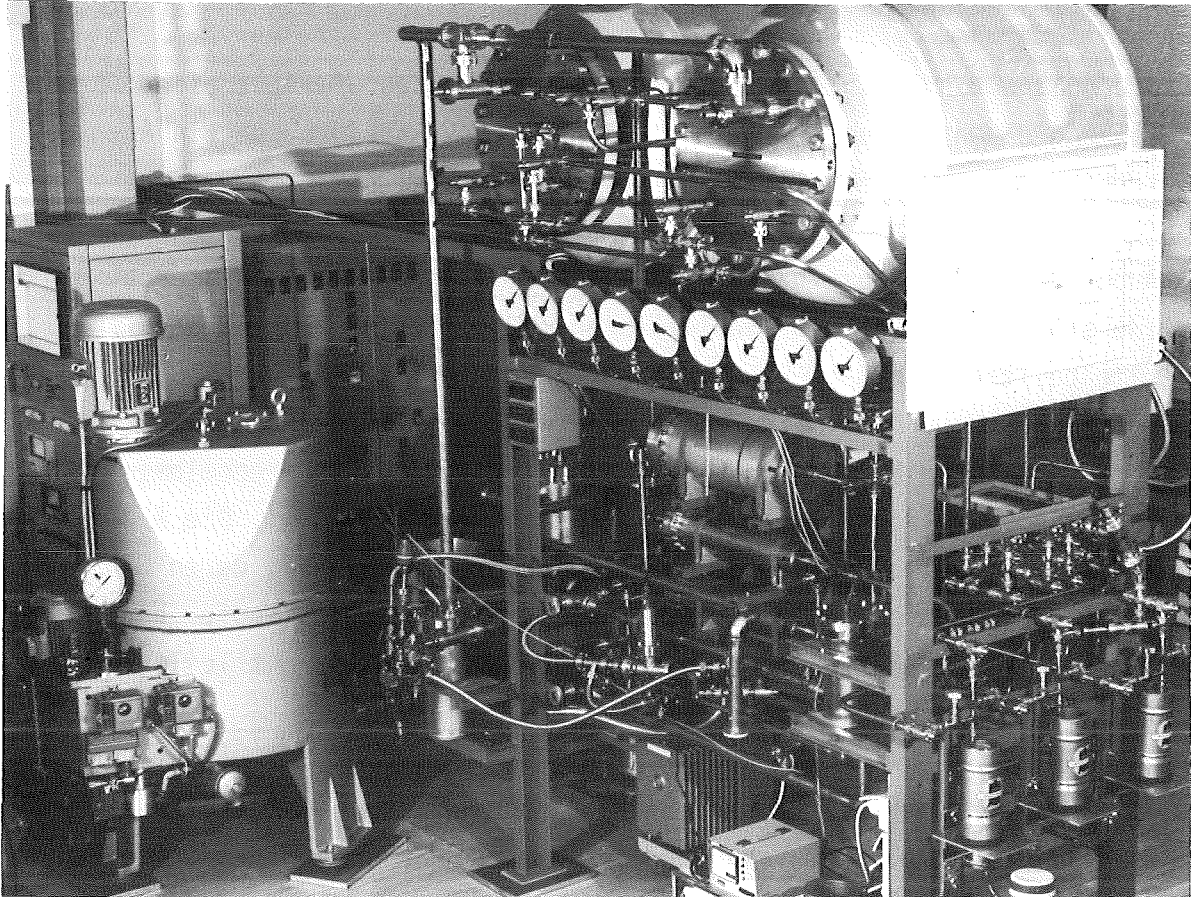


Abb. 17: Ansicht der Kreislaufapparatur. Links im Vordergrund ist der Spiralverdichter zu erkennen.

### 2.3 Erzeugung von Staubablagerungen

Der zur künstlichen Verstaubung der Trennelemente benutzte Teil der Kreislaufapparatur ist in Abb.18 nochmals getrennt dargestellt:

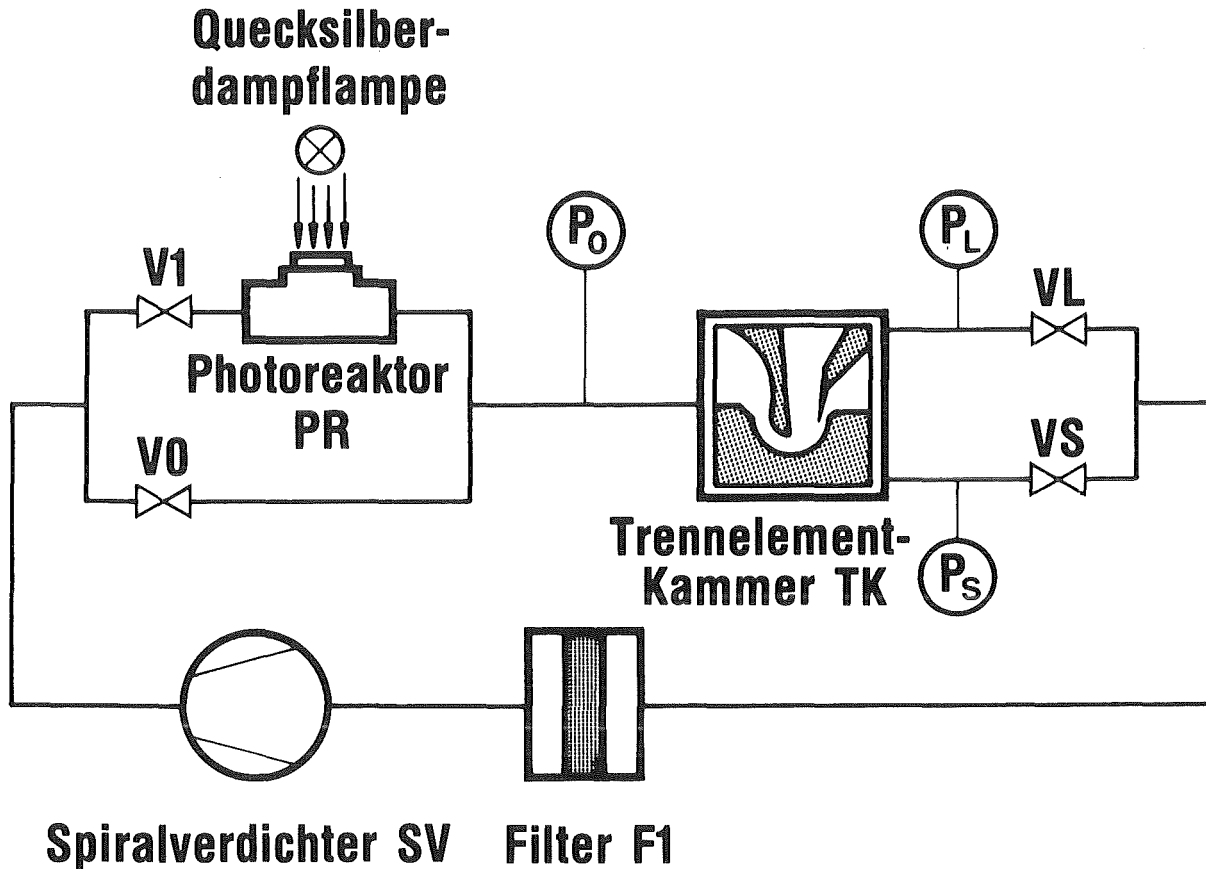


Abb. 18: Zur Verstaubung verwendeter Teil der Kreislaufapparatur.

Das Verfahrensgasgemisch (4,2 Mol%  $UF_6$  in  $H_2$ ) wird vom Spiralverdichter SV über das Ventil V1 dem Photoreaktor PR zugeführt. Er besteht im wesentlichen aus einem Edelstahl-T-Stück NW 35.CF mit angeflanschem Saphirfenster. Das über das Fenster eingestrahlte UV-Licht einer Quecksilberdampf Lampe\*) erzeugt im  $UF_6/H_2$ -Gemisch durch Photoolyse /14/

\*) Oriol GmbH, Darmstadt; Typ 6034, 4,6 W

nach



UF<sub>5</sub>, das teilweise zu Boden sinkt und teilweise als feiner Staub vom Gasstrom in die Trennelement-Kammer TK getragen wird. Der vom Trennelement nicht abgeschiedene Staubanteil wird vom Filter F1\*) aufgenommen, bevor das Gas wieder vom Verdichter angesaugt wird. Durch die mit dem Ventil V0 versehene Bypass-Leitung kann, in Kombination mit V1, die Geschwindigkeit der Verstaubung beeinflußt werden. Eine weitere Regelmöglichkeit bietet die Variation der Lichtintensität.

Abb.19 zeigt den Verlauf des Einlaßdruckes p<sub>0</sub> während eines Verstaubungsexperimentes, bei dem die in den Absaugleitungen des Trennelements liegenden Ventile VL und VS voll geöffnet waren. Man bemerkt, daß sich p<sub>0</sub> während der Belichtungszeit von 65 Minuten nahezu verdoppelt. Durch die zunehmende Verstopfung des Trennelementes staut sich das Gasgemisch im Bereich zwischen den Regelventilen V0 und V1 und der Trennelementkammer. Die Drücke in den beiden Fraktionen p<sub>L</sub> und p<sub>S</sub>, die ebenfalls in der Abb.19 aufgetragen sind, verändern sich wegen des kleinen Volumenverhältnisses von Staubereich und übriger Anlage nur sehr wenig.

Anhand der Veränderungen des Einlaßdruckes ist es möglich, bei den zu untersuchenden Trennelementen einen etwa vergleichbaren Verstaubungszustand herzustellen, der durch einen bestimmten prozentualen Abfall des Isotopentrenneffektes und durch einen bestimmten prozentualen Anstieg des UF<sub>6</sub>-Abschälverhältnisses charakterisiert ist.

---

\*) Metallfrittenfilter der Fa. Ugine Carbone, Grenoble, Frankreich, Typ Poral Inox 05, mittlere Porenweite 8 µm

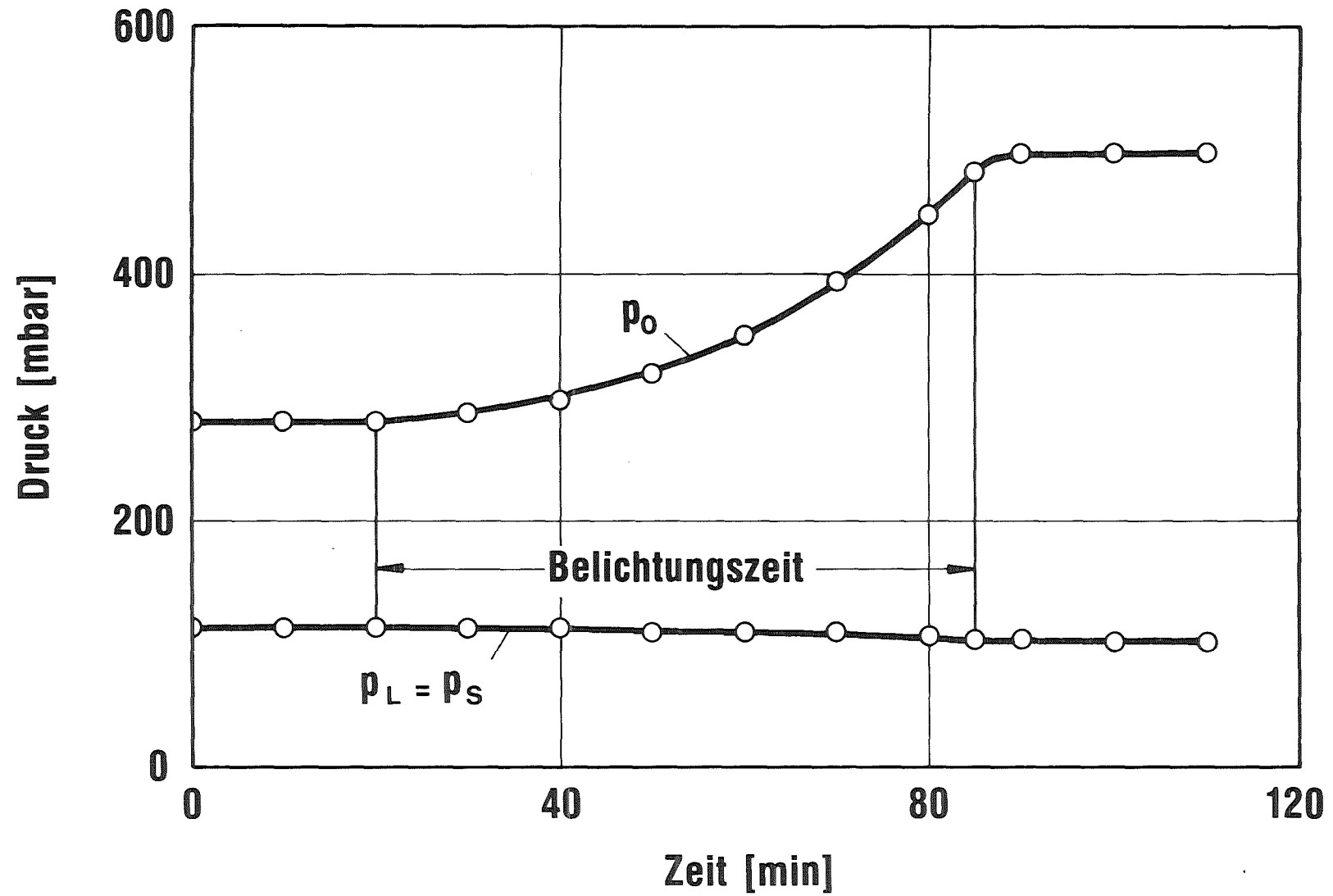


Abb. 19: Zeitlicher Verlauf des Einlaßdruckes  $p_0$  während eines Verstaubungsexperimentes

Der auf die beschriebene Weise erzeugte und im Trennelement abgelagerte Reduktionsstaub  $UF_5$  kann durch Fluten der evakuierten Trennkammer mit feuchter Luft in Uranylfluorid-Hydrat und  $UF_4$  (vgl. Abschnitt 1.5) umgewandelt werden.

#### 2.4 Änderung der Leistungsdaten der Trenndüsenelemente durch Verstaubung und Gasphasenreinigung

Nach dem Einbau der Trennelemente in die Trennkammer und dem Evakuieren werden die zuvor belüfteten Teile der Kreislaufapparatur 24 Stunden lang mit 150 mbar  $F_2$  konditioniert. Danach werden mit einem Gemisch aus 4,2 Mol%  $UF_6$  in  $H_2$  bei einem Expansionsverhältnis  $p_0/p_L = p_0/p_S = 2,1$  der Elementareffekt der Isotopentrennung  $\epsilon_A$  und das Uranabschälverhältnis  $\mathcal{D}_U$  in Abhängigkeit vom Einlaßdruck  $p_0$  bestimmt.

Nach dem Abpumpen des Arbeitsgases erfolgt die Verstaubung der Trennelemente mit  $UF_5$  nach der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methode, an die sich eine Bestimmung der Leistungsdaten bei einem festen Einlaßdruck ( $p_0 = 240$  mbar) anschließt.

Zur Entfernung des Staubes wird das Trennelement in der Trennkammer 2-3 Tage lang dem Fluorierungsgemisch (20 Mol%  $CBrF_3$ , 80 Mol%  $F_2$ ) bei einem Druck von ca. 300 mbar ausgesetzt. Die Umsetzung wird durch Registrierung des Gesamtdrucks und durch IR-spektrometrische Beobachtung der  $UF_6$ -Bildung verfolgt. Eine erneute Bestimmung der Leistungsdaten des Trennelements in Abhängigkeit vom Einlaßdruck gibt Auskunft über den erzielten Erfolg.

Bei der Untersuchung der Wirksamkeit des Fluorierungsgemisches im Fall von Hydrolyseprodukten wird genauso verfahren, jedoch schließt

sich an die Verstaubung mit  $UF_5$  eine etwa eintägige Auslagerung des ausgebauten Trennelements an Luft an. Nach dem Wiedereinbau und dem Evakuieren wird das Element zunächst etwa 24 Stunden lang mit 150 mbar  $F_2$  getrocknet. Danach erfolgt die beschriebene Behandlung mit dem Fluorierungsgemisch.

Die erzielten Ergebnisse sind in den Abbildungen 20 und 21 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Verstaubung in allen Fällen eine deutliche Verminderung des Elementareffekts der Isotopentrennung  $\epsilon_A$  und eine deutliche Erhöhung des Uranabschälverhältnisses  $\mathcal{D}_U$  bewirkt hat, wie dies bei einer teilweisen Verstopfung der Trennelemente zu erwarten ist /15/.

Bei den aus AlMg3 hergestellten MBB-Trennelementen bewirkt die Behandlung mit dem Fluorierungsgemisch eine vollständige Wiederherstellung der Ausgangsleistung sowohl bei der Verstaubung mit  $UF_5$  als auch mit den Hydrolyseprodukten (vgl. Abb.20 und 21, jeweils links).

Auch bei den durch Stapeln von CuBe-Folien hergestellten Siemens-Trennelementen wird im Fall der Verstaubung mit  $UF_5$  eine vollständige Regeneration beobachtet (vgl. Abb.20 rechts). Bei der Verstaubung mit den Hydrolyseprodukten verbleibt jedoch nach der Behandlung mit dem Fluorierungsgemisch eine geringfügige Minderleistung (vgl. Abb.21 rechts). Im Rahmen einer anderen Arbeit /16/ konnte gezeigt werden, daß dieser Effekt eindeutig auf Korrosionsprodukte zurückzuführen ist, die sich während der Auslagerung der Siemens-Trennelemente an feuchter Luft bilden. Bei den Siemens-Elementen sollte eine solche Auslagerung in der Praxis daher vermieden werden.

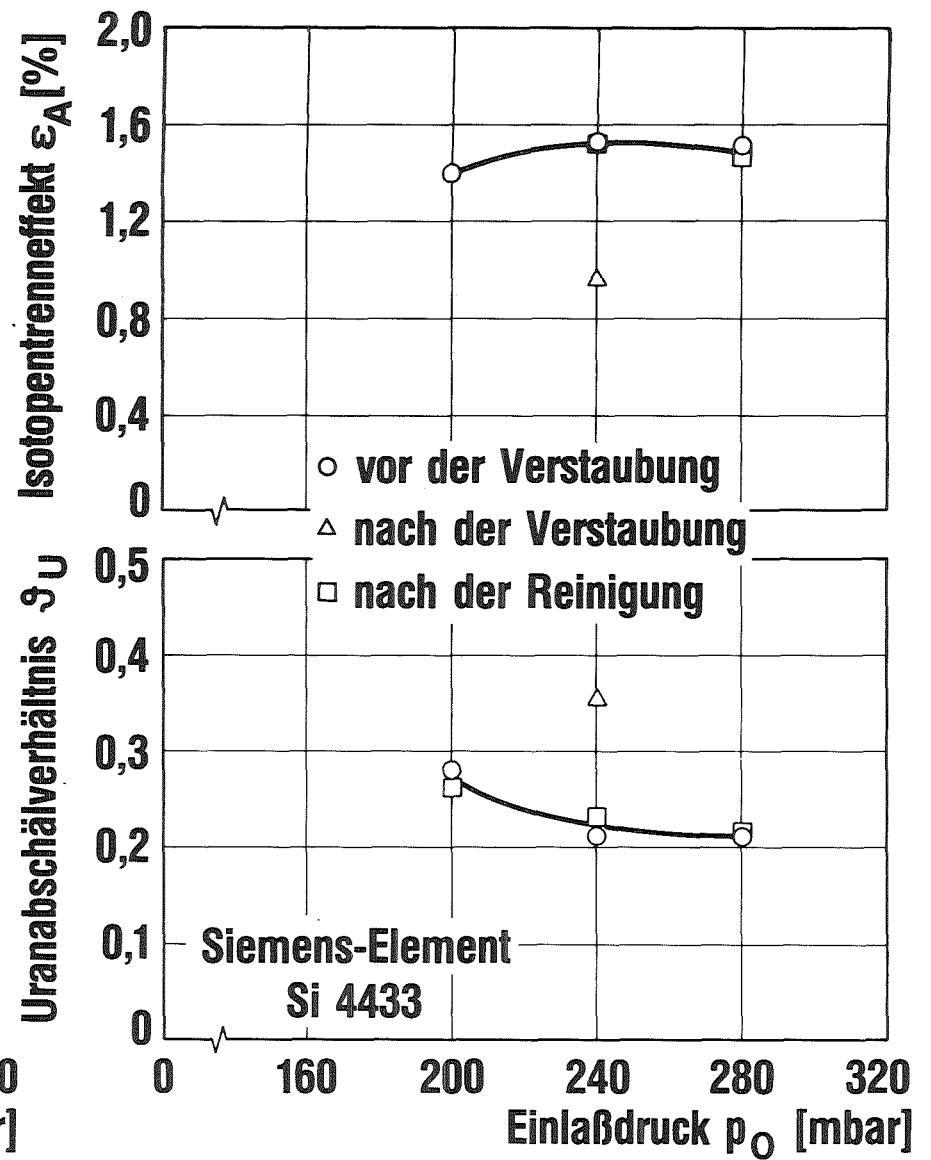
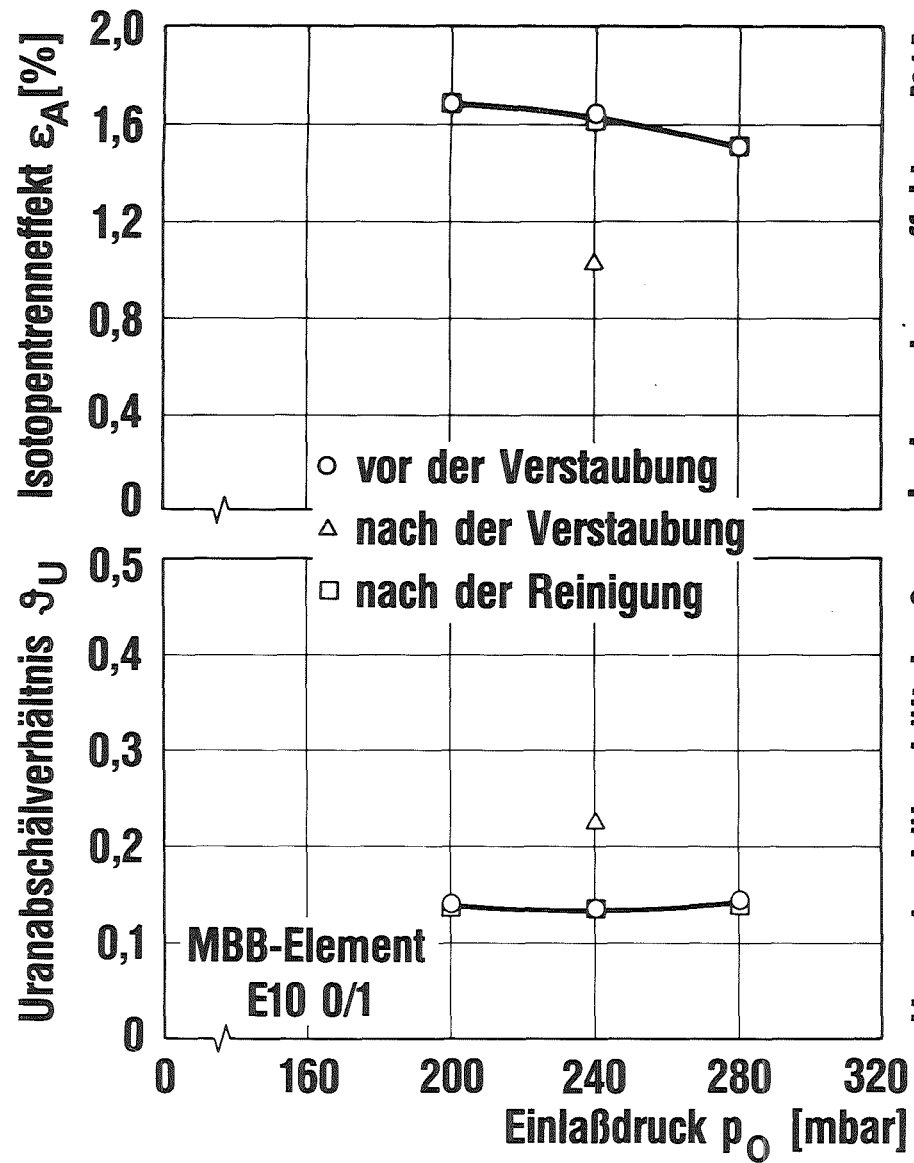


Abb. 20: Leistungsdaten von MBB- und Siemens-Trenndüsenelementen vor und nach der Gasphasenreinigung bei einer Verschmutzung durch Reduktionsstaub ( $UF_5$ )

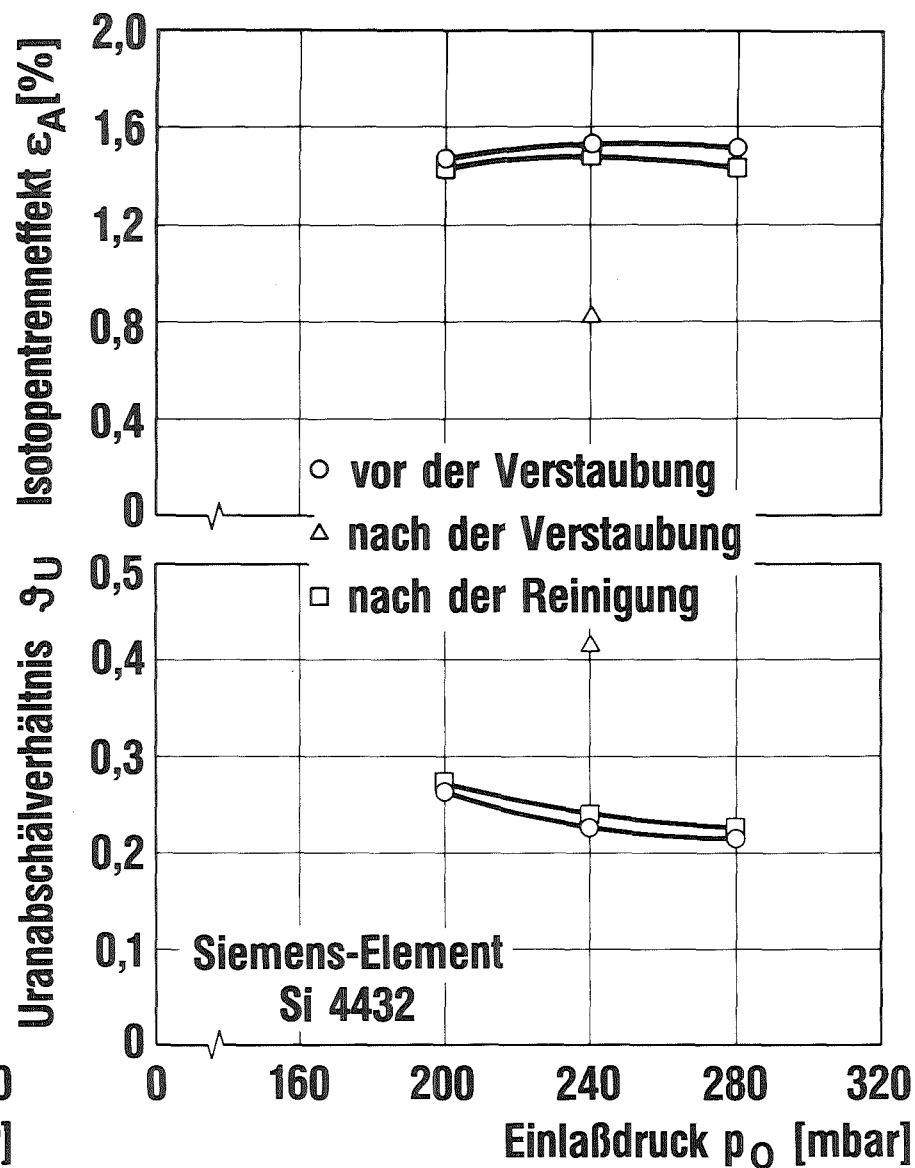
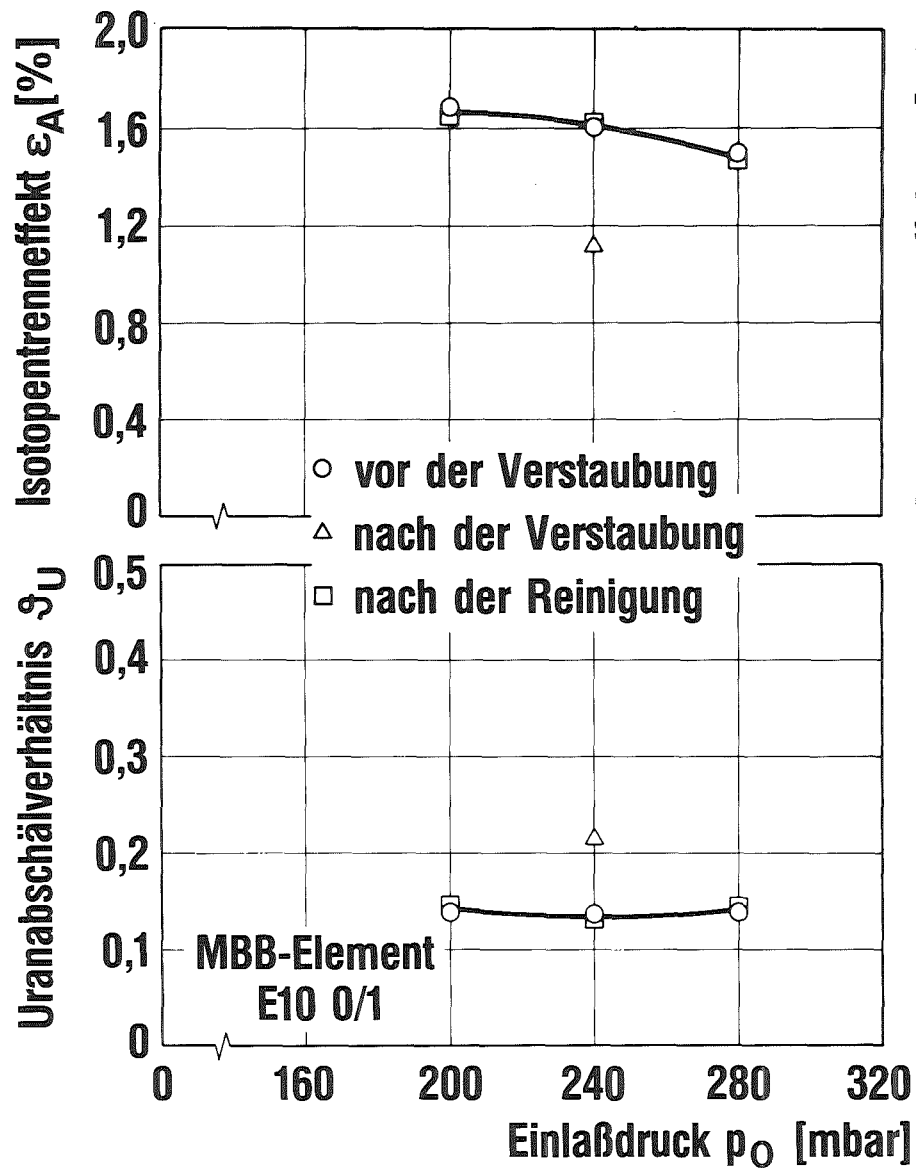


Abb. 21: Leistungsdaten von MBB- und Siemens-Trenndüsenelementen vor und nach der Gasphasenreinigung bei einer Verschmutzung durch Hydrolysestaub (Uranylfluorid-Hydrat +  $UF_4$ )



## 2.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Verstaubung und Gasphasenreinigung

Für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Verstaubungs- und Reinigungsvorgänge wurden Siemens-Trenndüsenelemente verwendet, da diese sich für eine solche Untersuchung besonders eignen. Die Elemente bestehen aus 3,5 mm hohen Stapeln 20 µm starker CuBe -Folien, an deren Rändern durch Photo-Ätzung fortlaufende Reihen von Trenndüsen- und Gasführungs-Strukturen eingebracht sind. Die Stapel werden durch miteinander vernietete Deckplatten zusammengehalten, die mit Gasführungsbohrungen versehen sind. Die rasterelektronenmikroskopische Beobachtung erfolgt zweckmäßig von der Stirnseite der Stapel aus, wozu eine der Deckplatten entfernt werden muß. Da eine erneute Montage der Deckplatte ohne Beschädigung des Stapels nicht möglich ist, können Vergleiche über den Zustand von Trennelementen vor und nach der Gasphasenreinigung allerdings nicht an ein und demselben Objekt durchgeführt werden.

Abb.22 zeigt typische Aufnahmen von Siemens-Trenndüsenstrukturen vor und nach der Gasphasenreinigung. Man bemerkt, daß die starken Staubbeläge, die sich vor allem im Zulaufgebiet und in der Umlenkkrille gebildet haben, nach der Gasphasenreinigung vollständig verschwunden sind.

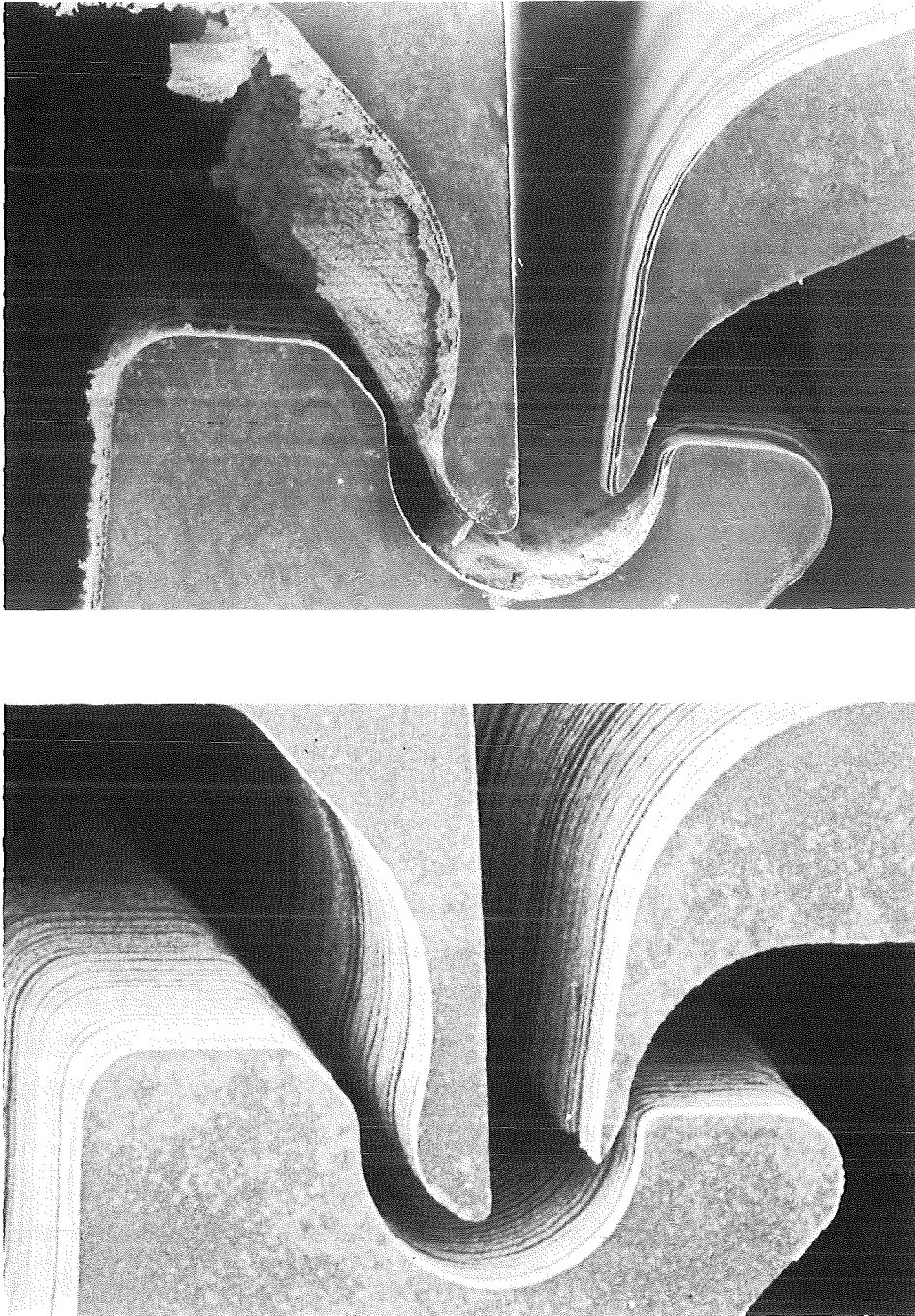


Abb. 22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Siemens-Trenndüsenstrukturen. Oben: nach der Verstaubung. Unten: nach der Verstaubung und anschließender Gasphasenreinigung mit einem Gemisch aus 60 mbar  $\text{CBrF}_3$  und 240 mbar  $\text{F}_2$ .

## Diskussion der Ergebnisse

Aus der Arbeit geht hervor, daß in einer Trenndüsen-Laborapparatur künstlich erzeugte Reduktions- bzw. Hydrolyseprodukte des  $UF_6$  mit einem gasförmigen Gemisch aus  $CBrF_3$  und  $F_2$  bei Raumtemperatur zu  $UF_6$  auffluoriert werden können. Im Rahmen einer anderen Arbeit durchgeführte Versuche haben gezeigt, daß dieses Fluorierungsgemisch auch gegenüber den in technischen Trenndüsenstufen entstehenden  $UF_6$ -Zer-  
setzungsprodukten wirksam ist.

Aus den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten reaktionskinetischen Untersuchungen folgt, daß ein unterstöchiometrischer Fluorgehalt im Fluorierungsgemisch die Geschwindigkeit des Angriffs auf den Staub erhöht. Eine vollständige Aufzehrung des eingesetzten Fluors muß jedoch vermieden werden, da sie zu einer erneuten Staubbildung durch Reaktion von überschüssigem  $CBrF_3$  mit  $UF_6$  führen kann. Man wird daher im allgemeinen mit einem Gemisch aus 1 Teil  $CBrF_3$  und etwa 4 Teilen  $F_2$  arbeiten.

Dieses Gemisch ist in Behältern von einigen  $m^3$  Inhalt hinreichend stabil. Dabei läßt sich die Gefahr einer spontanen Umsetzung durch Begrenzung des Gasdrucks auf etwa 0,5 bar praktisch ausschließen. Bei einer spontanen Umsetzung würde eine kurzzeitige Druckerhöhung um etwa den Faktor 6 auftreten /17/, die bei der Auslegung des Vorratsbehälters vorsorglich zu berücksichtigen ist.

Auch beim Abpumpen von unverbrauchtem Fluorierungsgemisch muß eine Überschreitung der kritischen Druckgrenze vermieden werden. Es ist daher notwendig, das  $CBrF_3$  auf der Niederdruckseite der Pumpe in einer mit flüssigem  $N_2$  gekühlten Falle auszufrieren und diese erst nach vollständiger Entfernung des Fluors aufzutauen. Da  $CBrF_3$  bei Abwesenheit von Fluor mit den Folgeprodukten  $UF_6$ ,  $BrF_3$  und  $BrF_5$  reagieren kann, trennt man zweckmäßig die Folgeprodukte vom  $CBrF_3$  durch eine vorgeschaltete, mit festem  $CO_2$  gekühlte Falle. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen stellt der Einsatz des Fluorierungsgemisches keine zusätzlichen Anforderungen an die Bau- und Dichtungsmaterialien der Anlage.

Es ist zweckmäßig, eine mit  $UF_6$  arbeitende Anlage vor einer eventuellen Belüftung durch Anwendung des Fluorierungsgemisches von  $UF_6$ -Zersetzungsprodukten zu befreien, da diese durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit die stark korrosive Flußsäure bilden. Dabei muß man bedenken, daß die Metalloberflächen kleinere Mengen  $UF_6$  sowie Reste des Fluorierungsgemisches und seiner Folgeprodukte festhalten können, die mit Luftfeuchtigkeit ebenfalls stark korrosive Produkte liefern. Man wird die Anlage daher vor dem Öffnen gründlich evakuieren und gegebenenfalls durch eine geeignete Zwischenbehandlung von auf den Metalloberflächen fest haftenden Brom-Fluor-Verbindungen befreien.

Für die Aufnahme und Auswertung der Infrarot-Spektren möchten wir Herrn K. Maurer unseren besonderen Dank aussprechen. Herrn G. Born danken wir für die experimentelle Unterstützung. Herrn G. Schüler danken wir für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Literaturverzeichnis

- /1/ E.W. Becker, W. Bier, W. Ehrfeld, K. Schübert, R. Schütte  
D. Seidel:  
Uranium Enrichment by the Separation Nozzle Process;  
Naturwissenschaften, 63, 407-411 (1976)
- E.W. Becker:  
Separation Nozzle in "Uranium Enrichment", ed. by S. Villani,  
Topics in Applied Physics, Vol. 35, S. 245-268, Springer-Verlag,  
Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- /2/ E.W. Becker, W. Bier, P. Hagmann, F. Mikosch:  
Bedeutung der radiolytischen Selbstzersetzung von Uranhexa-  
fluorid bei der Anreicherung von Uran-235 nach dem Trenndüsen-  
verfahren;  
KfK-Bericht 3332, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1982);  
P. Hagmann: Dissertation, Universität Karlsruhe (1982)
- /3/ E.W. Becker, W. Bier, P. Bley, W. Ehrfeld, K. Schubert,  
D. Seidel:  
Development and Technical Implementation of the Separation  
Nozzle Process for Enrichment of Uranium-235;  
KfK-Bericht 3310, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1982)
- /4/ W. Ehrfeld, U. Ehrfeld:  
Anreicherung von Uran-235;  
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran, Ergänzungs-  
band A2, 8. Auflage, 57 ff, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,  
New York (1980)
- /5/ Allgemeine Hinweise können aus der französischen Patentschrift:  
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)  
entnommen werden.

- /6/ W. Bacher, E. Jacob:  
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran, Ergänzungsband C8, 8.Auflage, 71-82, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- /7/ J.J. Barghusen, A.A. Jonke, N.M. Levitz, M.J. Steindler, R.C. Vogel:  
Fluid-bed Fluoride Volatility Processing of Spent Reactor Fuel Materials;  
Progress in Nuclear Energy, Series III, Volume 4, Process Chemistry, 347-398, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig (1970)
- /8/ W. Bacher, W. Bier, E. Jacob, A. Maner:  
Fluorination of Uranium Residues in Isotope Enrichment Plants;  
J. Fluorine Chem., 21, 24 (1982); 10th Intern. Symp. on Fluorine Chemistry, Vancouver, Kanada (1982)
- /9/ L. Stein:  
Physical and Chemical Properties of Halogen Fluorides;  
V. Gutmann (ed.), Halogen Chemistry, Volume 1, 151-174, Academic Press, London, New York (1967)
- /10/ R.K. Steunenberg, R.C. Vogel, J. Fischer:  
Chemical Equilibria in the Gaseous System Bromine-Bromine Tri-fluoride-Bromine Monofluoride;  
J.Am.Chem.Soc., 79, 1320-1323 (1957)
- /11/ L.H. Brooks, E.V. Garner, E. Whitehead:  
Chemical and X-Ray Crystallographic Studies on Uranyl Fluoride;  
IGR-TN/CA-277, United Kingdom Atomic Energy Authority (1958)
- /12/ G. Neveu:  
Etude des composés  $UO_2F_2-H_2O-HF$ ;  
Rapport CEA-2106, Commissariat à l'énergie atomique, Frankreich

- /13/ Literaturstelle /6/, S. 67
- /14/ L.B. Asprey, R.T. Paine:  
One-Elektron Reduction Synthesis of Uranium Pentafluoride;  
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 920-921 (1973)
- /15/ W. Bacher, W. Bier, N. Linder:  
Verstaubung und naßchemische Reinigung von Trenndüsenelementen  
für die Uran-235-Anreicherung;  
KfK-Bericht 2982, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1980)  
N. Linder: Dissertation, Universität Karlsruhe (1980)
- /16/ A.E. Guber:  
Die Wirkung fluorierender Gase in Kombination mit Belüftungen  
auf technische Trennelemente für die Uran-235-Anreicherung nach  
dem Trenndüsenverfahren;  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1982)
- /17/ W. Bacher, G. Pförtner:  
unveröffentlichte Ergebnisse