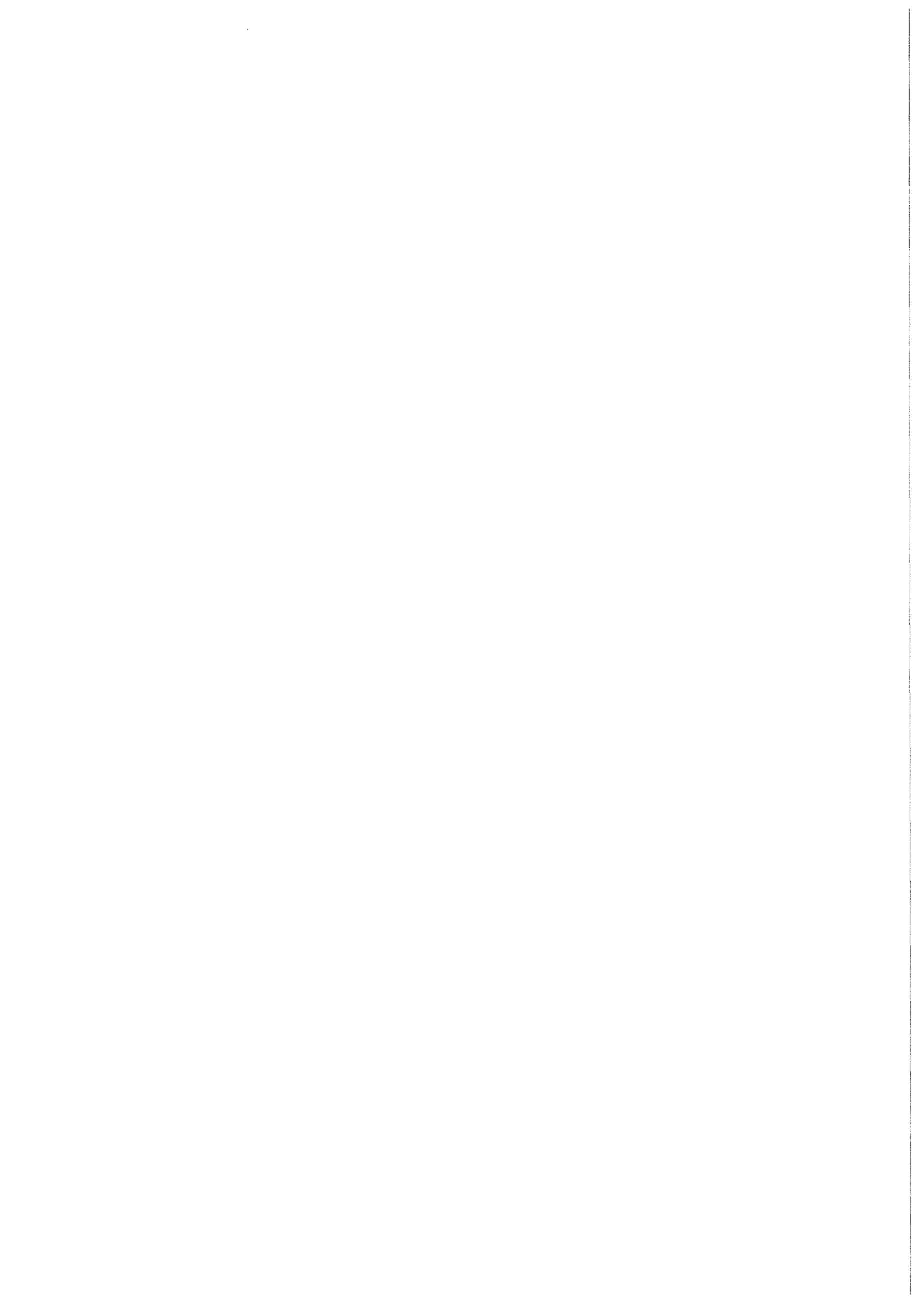


KfK 4031
März 1986

Die Wirkung von Spuren fluor- und bromhaltiger Zusatzstoffe bei der Urananreicherung nach dem Trenndüsenverfahren

W. Bacher, W. Bier, S. Stober
Institut für Kernverfahrenstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Kernverfahrenstechnik

KfK 4031

**Die Wirkung von Spuren fluor- und bromhaltiger Zusatzstoffe bei
der Urananreicherung nach dem Trenndüsenverfahren**

W. Bacher, W. Bier, S. Stober*)

*) 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
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Die Wirkung von Spuren fluor- und bromhaltiger Zusatzstoffe bei der Urananreicherung nach dem Trenndüsenverfahren

Zusammenfassung

Zur Beseitigung staubförmiger UF_6 -Zersetzungsprodukte wird in Trenndüsenanlagen ein gasförmiges Gemisch aus CBrF_3 und F_2 eingesetzt. Es wird untersucht, welche Wirkung die bei der Gasphasenreinigung verwendeten oder als Zwischen- bzw. Endprodukte auftretenden Stoffe beim spurenweisen Zusatz zu H_2/UF_6 - und He/UF_6 -Gemischen haben. Um auch sehr kleine erzeugte Staubmengen erfassen zu können, werden die Untersuchungen mit einem sehr kleinen Verhältnis von Trennelementschlitzlänge zu eingesetzter UF_6 -Menge durchgeführt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, neben der primär interessierenden **stauberzeugenden** Wirkung der Zusatzstoffe ihre eventuelle **staubverhindernde** Wirkung bei der natürlichen Radiolyse zu beobachten. Während beim He/UF_6 -Gemisch ein Zusatz von 100 ppm F_2 die Trennelementverstaubung infolge radiolytischer Selbstzersetzung des UF_6 verhindert, bewirkt derselbe Zusatz beim H_2/UF_6 -Gemisch eine Erhöhung der Verstaubungsrate um mindestens eine Größenordnung. Bei He/UF_6 -Gemischen verhindern bereits Zusätze von 1 ppm BrF_5 bzw. 0,1 ppm BrF_3 die natürliche Trennelementverstaubung und erweisen sich somit als wesentlich wirksamer als F_2 . Überraschenderweise zeigen BrF_5 und BrF_3 auch bei H_2/UF_6 -Gemischen eine **staubverhindernde** Wirkung. Für die Beurteilung der Gefahr einer Zersetzung des H_2/UF_6 -Gemisches in technischen Trenndüsenanlagen durch eventuell nach einer Reinigung mit CBrF_3/F_2 -Gemisch in der Anlage verbliebene Reste des Fluorierungsgemisches oder seiner Folgeprodukte ist entscheidend, daß alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zusätze im Fall einer Reaktion mit H_2 **verbraucht** werden, d. h. keine unbeschränkte katalytische Umsetzung des H_2/UF_6 -Gemisches bewirken können.

The Effect of Traces of Fluorine and Bromine Containing Additives on the Formation of Decomposition Products in the Course of Uranium Enrichment According to the Separation Nozzle Method

Abstract

In separation nozzle systems a gaseous mixture consisting of CBrF_3 and F_2 is used in order to remove solid UF_6 decomposition products. The effect is investigated which is exerted by the components used in the gas phase cleaning procedure or appearing as intermediate or final products when added as traces to H_2/UF_6 and He/UF_6 mixtures. In order to be able to detect even small amounts of decomposition products produced, the investigations are performed with an extremely small ratio of the length of the separation element slit to the amount of UF_6 used. This offers the possibility of observing, besides the effect of **generating** decomposition products caused by the additives - which is of primary interest - their potential of **inhibiting** this effect during natural radiolysis of UF_6 . Whereas in the He/UF_6 mixture the addition of 100 ppm F_2 inhibits the effect of radiolytic self-decomposition of UF_6 , the same additive gives rise to an increase of the rate of formation of decomposition products by at least one order of magnitude in a H_2/UF_6 mixture. In He/UF_6 mixtures additions of as little as 1 ppm BrF_5 and 0.1 ppm BrF_3 , respectively, already prevent formation of radiolytic decomposition products in the separation elements and thus prove to be much more effective than F_2 . Surprisingly, BrF_5 and BrF_3 have a **inhibiting** effect on decomposition products in H_2/UF_6 mixtures as well. For the assessment of the risk of a decomposition of the H_2/UF_6 mixture in technical scale separation nozzle systems caused by residues of the fluorination mixture or its reaction products, which might be left in the system after cleaning with a CBrF_3/F_2 mixture, it is decisive to know that all additives investigated here are **consumed** in case of a reaction with H_2 which means that they cannot give rise to an unlimited catalytic conversion of the H_2/UF_6 mixture.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Überblick	1
2.	Experimentelle Technik	4
	2.1 Das verwendete Trenndüsensystem	4
	2.2 Die Versuchsanordnung	7
	2.3 Durchführung und Auswertung der Versuche	10
3.	Experimentelle Bestimmung der Wirkung der Zusätze von F_2 , BrF_5 , BrF_3 , $CBrF_3$ und Br_2	16
	3.1 Wirkung der Zusatzstoffe im He/ UF_6 -Gemisch	16
	3.2 Wirkung der Zusatzstoffe im H_2 / UF_6 -Gemisch	20
4.	Reaktionsmechanismen	31
	4.1 Mechanismus der staubverhindernden Wirkung im He/ UF_6 - bzw. H_2 / UF_6 -Gemisch	31
	4.2 Mechanismus der stauberzeugenden Wirkung von F_2 im H_2 / UF_6 -Gemisch	35
5.	Diskussion der Ergebnisse	37
6.	Literaturverzeichnis	38

1. Einleitung und Überblick

Bei dem im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten Trenndüsenverfahren zur Anreicherung des leichten Uranisotops U-235 /1/ wird gasförmiges Uranhexafluorid (UF_6) im Gemisch mit Wasserstoff (H_2) oder Helium (He) als Arbeitsmedium benutzt. Die Isotopenentmischung erfolgt unter dem Einfluß der massenabhängigen Zentrifugalkräfte in einer gekrümmten Strömung, wobei die in großem molaren Überschuß angewendeten leichten Zusatzgase die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Zentrifugalkräfte stark erhöhen. Da der optimale Gasdruck zu den charakteristischen Abmessungen der schlitzförmigen Trenndüsenysteme umgekehrt proportional ist, und da der spezifische, d. h. auf den Produktstrom bezogene Investitionsaufwand mit steigendem Gasdruck stark abnimmt, werden die Trenndüsenysteme so klein wie möglich gewählt.

Bei der z. Z. in Brasilien in Betrieb gehenden 24-stufigen sogenannten Trenndüsenvorlaufkaskade /2/ wird H_2 als leichtes Zusatzgas verwendet, da H_2 im Vergleich zu He zu einem um etwa 30 % niedrigeren spezifischen Energieverbrauch führt. In zahlreichen Vorversuchen wurde nachgewiesen, daß reine H_2/UF_6 -Gemische unter den angewendeten Betriebsbedingungen chemisch stabil sind, und daß auch der unter technischen Bedingungen kaum auszuschließende Fluorwasserstoff (HF) die Stabilität der Gemische nicht beeinträchtigt. Auch die schwache radiolytische Selbstzersetzung des UF_6 , die zur Ablagerung staubförmiger Uranverbindungen in den Trennelementen führen kann, wird bei Verwendung von H_2 als Zusatzgas nicht erkennbar verstärkt /3/ 1).

Bei allen mit UF_6 arbeitenden Urananreicherungsverfahren /4/ ist im Fall von Betriebsstörungen, wie z. B. Lufteinbrüchen, mit der Bildung größerer Mengen staubförmiger UF_6 -Zersetzungsprodukte zu rechnen, die die Leistungsfähigkeit der Anlagen stark beeinträchtigen und einen weiteren Betrieb sogar unmöglich machen können. Es muß daher ein Verfahren bereitgehalten werden, mit dem sich die UF_6 -Zersetzungsprodukte durch

1) Bei den in /3/ beschriebenen Versuchen wurde die Verstaubungsgeschwindigkeit der Trennelemente durch ein sehr kleines Verhältnis von Trennelementschlitzlänge zu eingesetzter UF_6 -Menge im Vergleich zum technischen Betrieb um mehrere Größenordnungen erhöht.

Auffluorieren in UF_6 zurückverwandeln lassen. Bei den mit reinem UF_6 betriebenen Diffusions- und Zentrifugenanlagen kann für diesen Zweck gasförmiges Chlortrifluorid (ClF_3) verwendet werden. Bei einer mit H_2/UF_6 -Gemisch arbeitenden Trenndüsenanlage besteht beim Einsatz dieses Stoffes dagegen die Gefahr einer katalytischen Umsetzung des Gemisches durch eventuell nach dem Reinigungsprozeß in der Anlage verbliebene Reste chlorhaltiger Verbindungen ²⁾. Darüber hinaus hat ClF_3 den Nachteil, daß es unter bestimmten, nicht immer zu vermeidenden Bedingungen hochexplosives Chlordioxid bilden kann /6/.

Für die Gasphasenreinigung von Trenndüsenanlagen wurde daher ein Verfahren entwickelt, das ohne ClF_3 arbeitet. Statt dessen wird ein Gemisch aus Bromtrifluormethan ($CBrF_3$) und überschüssigem Fluor (F_2) eingesetzt /7/, aus dem in einer langsam verlaufenden Reaktion ein Gemisch aus Brompentafluorid (BrF_5) und Tetrafluormethan (CF_4) entsteht. Maßgeblich für die stark fluorierende Wirkung sind die dabei als Zwischenprodukte auftretenden niederwertigeren Brom-Fluor-Verbindungen, insbesondere Bromtrifluorid (BrF_3).

In der vorliegenden Arbeit wird die Frage untersucht, welche Wirkung die bei der Gasphasenreinigung mit $CBrF_3/F_2$ verwendeten oder als Zwischen- bzw. Endprodukte auftretenden Stoffe beim spurenweisen Zusatz zu H_2/UF_6 - und He/UF_6 -Gemischen haben. Um auch sehr kleine erzeugte Staubmengen erfassen zu können, werden die Untersuchungen, wie die früheren über die Stauberzeugung durch natürliche Radiolyse /3/, mit einem sehr kleinen Verhältnis von Trennelementschlitzlänge zu eingesetzter UF_6 -Menge durchgeführt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, neben der primär interessierenden **stauberzeugenden** Wirkung der Zusatzstoffe, ihre eventuelle **staubverhindernde** Wirkung bei der natürlichen Radiolyse zu beobachten. Dabei zeigt sich folgendes:

2) Eine katalytische Umsetzung von H_2/UF_6 wurde beispielsweise beim Zusatz von Chlorwasserstoff (HCl) nachgewiesen /5/.

Während beim He/UF₆-Gemisch ein Zusatz von 100 ppm F₂ die radiolytische Selbstzersetzung des UF₆ verhindert ³⁾, bewirkt derselbe Zusatz beim H₂/UF₆-Gemisch eine Erhöhung der Verstaubungsrate um mindestens eine Größenordnung. Der Effekt kann auf die Bildung freier Wasserstoffatome bei der Reaktion zwischen H₂ und F₂ zurückgeführt werden /8,9/, die UF₆ unter Bildung von festem Uranpentafluorid (UF₅) und HF angreifen. Mit dieser Vorstellung steht der experimentelle Befund im Einklang, daß F₂ bei der zusätzlichen Stauberzeugung verbraucht wird, also nicht als Katalysator für eine unbeschränkte chemische Umsetzung des H₂/UF₆-Gemisches wirkt.

Bei He/UF₆-Gemischen verhindern bereits Zusätze von 1 ppm BrF₅ bzw. 0,1 ppm BrF₃ die Trennelementverstaubung infolge der natürlichen Radiolyse und erweisen sich somit als wesentlich wirksamer als F₂. Überraschenderweise zeigen BrF₅ und BrF₃ auch bei H₂/UF₆-Gemischen eine **staubverhindernde** Wirkung. Sie kann, wie die entsprechende Wirkung von F₂ in He/UF₆-Gemischen, mit der Abgabe eines Fluoratoms an das bei der radiolytischen Spaltung entstehende angeregte UF₅-Radikal erklärt werden. Daß dieser **staubverhindernde** Effekt in H₂/UF₆-Gemischen nicht wie beim F₂-Zusatz durch einen **stauberzeugenden** Effekt überkompensiert wird, dürfte darauf beruhen, daß die Bromverbindungen, im Gegensatz zu F₂, unter den angewendeten Versuchsbedingungen nicht spontan mit H₂ unter Bildung von H-Atomen reagieren.

Für die Beurteilung der Gefahr einer Zersetzung des H₂/UF₆-Gemisches in technischen Trenndüsenanlagen durch eventuell nach einer Reinigung mit CBrF₃/F₂-Gemisch in der Anlage verbliebene Reste des Fluorierungsgemisches oder seiner Folgeprodukte ist entscheidend, daß alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zusätze im Falle einer Reaktion mit H₂ **verbraucht** werden, d. h. keine unbeschränkte katalytische Umsetzung des H₂/UF₆-Gemisches bewirken können. Der bei der Umsetzung der Reste mit UF₆ gegebenenfalls in kleinen Mengen entstehende Staub kann ohne Gefahr für die Trennelemente von den ihnen vorgeschalteten Filtern aufgenommen werden.

3) Im Rahmen der Untersuchungen über die radiolytische Selbstzersetzung von UF₆ /3/ war schon gezeigt worden, daß in He/UF₆-Gemischen die Trennelementverstaubung durch geringe Zusätze von F₂ oder ClF₃ unterbunden werden kann. Entsprechende Untersuchungen mit H₂/UF₆-Gemischen wurden nicht durchgeführt, da davon ausgegangen werden mußte, daß fluorierende Zusatzstoffe mit H₂ reagieren.

2. Experimentelle Technik

2.1 Das verwendete Trenndüsenensystem

Das für die Verstaubungsexperimente benutzte Trenndüsenensystem ist als Schnittdarstellung in Abb. 1 wiedergegeben.

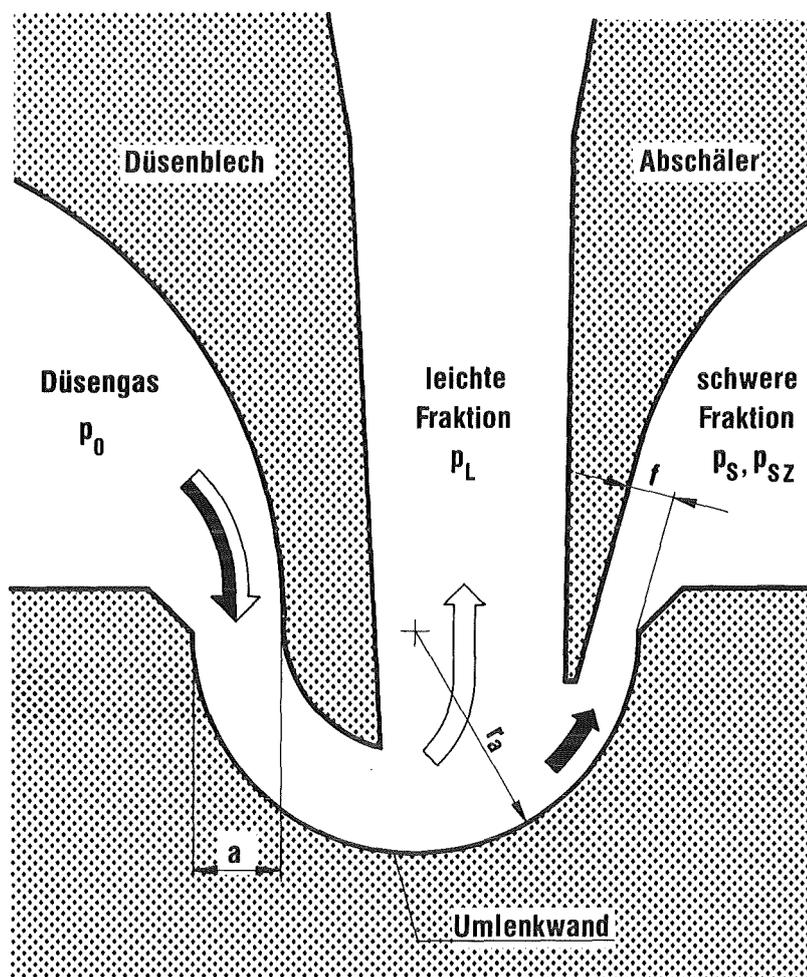


Abb. 1: Schnitt durch das bei den Versuchen benutzte Trenndüsenensystem mit den verwendeten Bezeichnungen (a = Düsenweite, f = Abschälerweite, r_a = Krümmungsradius der Umlenkwand).

Das aus UF_6 und einem leichten Zusatzgas, H_2 oder He , in hohem Überschuß bestehende Ausgangsgemisch tritt unter dem Druck p_0 in den Einlaufteil der Trenndüse mit der Düsenweite a ein. Längs der Umlenk wand mit dem Krümmungsradius r_a expandiert das Verfahrensgas mit hoher Geschwindigkeit und wird am Ende der Umlenkung durch den Abschäler in die an U-235 angereicherte leichte Fraktion mit dem Druck p_L und in die an U-235 verarmte schwere Fraktion mit dem Druck p_S getrennt.

Bei einem von der Fa. Messerschmitt-Bölkow-Blohm (MBB) entwickelten Trennelementherstellungsverfahren sind schlitzförmige Trenndüsen systeme entsprechend Abb. 2 auf einem Rohr montiert, das je 5 Kammern für die Zuführung des Düsengases und die Abführung der schweren Fraktion enthält. Die leichte Fraktion wird radial nach außen abgegeben.

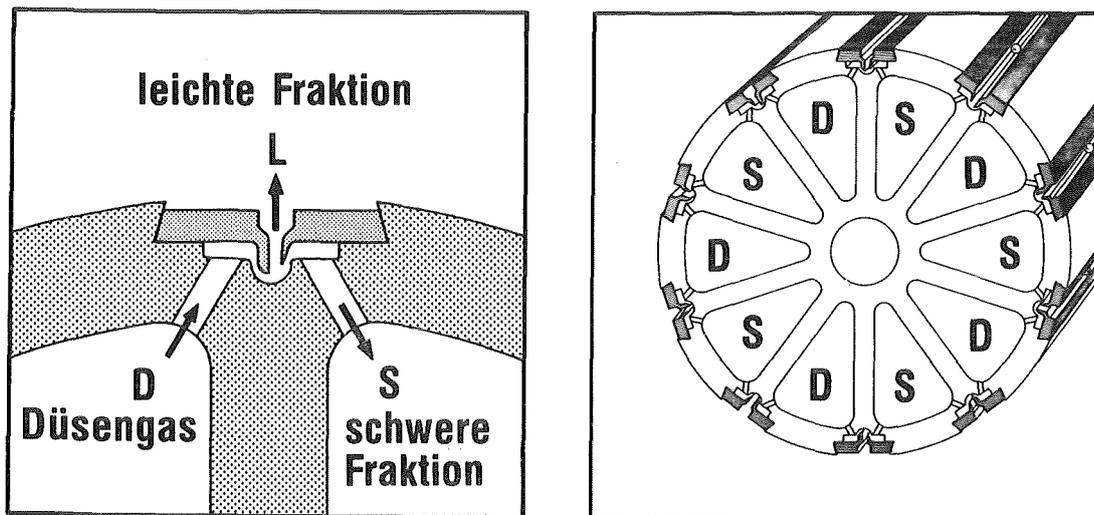


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines MBB-Trennelementrohres.

- D: Düsengas
- L: Leichte Fraktion
- S: Schwere Fraktion

Beim technischen Einsatz sind die Trennelementrohre 500 mm lang und werden in einer Trenndüsenstufe in großer Zahl parallel geschaltet. In der vorliegenden Arbeit wurden nur 25 mm lange Rohrabschnitte verwendet (Abb. 3), die darüber hinaus nur mit jeweils 5 statt 10 Trenndüsen schlitzen versehen waren. Durch die halbe Bestückung war es möglich, die Trenndüsen schlitze ohne Abdichtprobleme auch einzeln zu betreiben.

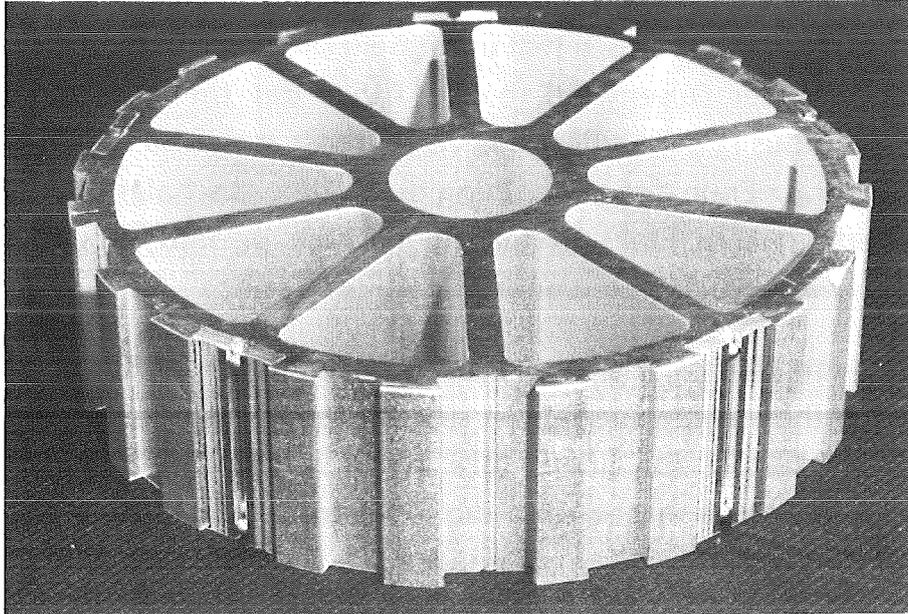


Abb. 3: Fotografische Aufnahme eines für die Versuche benutzten 25 mm langen halbbestückten MBB-Trennelementrohrabschnittes mit 100mm Durchmesser.

Abb. 4 zeigt in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme die Frontansicht eines MBB-Trenndüsen-systems wie es in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde. Die charakteristischen Abmessungen (vgl. Abb. 1) betragen: $r_a = 100 \mu\text{m}$, $a = 40 \mu\text{m}$ und $f = 20 \mu\text{m}$.

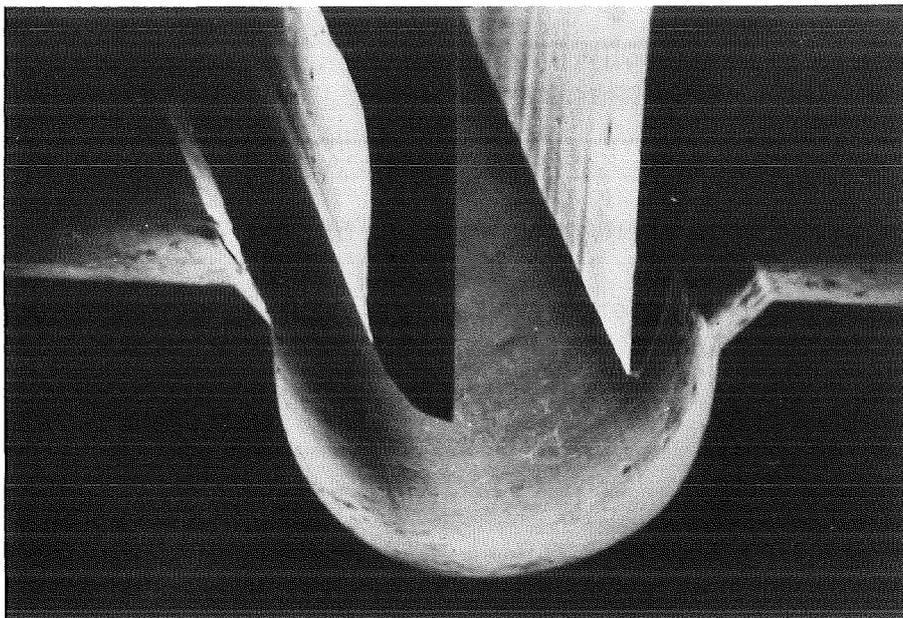


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines MBB-Trenndüsen-systems ($r_a = 100 \mu\text{m}$) in etwa 300facher Vergrößerung. (Aufnahme: Fa. Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH, München).

2.2 Die Versuchsanlage

Abb. 5 zeigt das Fließschema der Versuchsanlage, die sich in Kreislaufanlage, Gasphasenreinigungsanlage, Hauptvakuum pumpstand und Dosiereinrichtung für die Spurenzusätze gliedert.

Die Kreislaufanlage besitzt einen großen Vorratsbehälter VB (Volumen 850 l), der im Kreislaufbetrieb durchströmt oder mit einer Bypassleitung auch umgangen werden kann. Es ist möglich, die Trennelementkammern TK1 und TK2 im Einzel- oder Parallelbetrieb einzusetzen. Die Trennelementrohrabschnitte (vgl. Abb. 3) werden mit Hilfe von Adaptern in den Trennkammern montiert. Der Einlaßdruck p_0 wird mit den Einlaßventilen V_{01} bzw. V_{02} , das Expansionsverhältnis mit den Ventilen V_1 bzw. V_2 eingeregelt. Die Ventile in den Leitungen der schweren Fraktion V_{S1} bzw. V_{S2} dienen zur Einstellung des Rückstaus. Die nach den Trennelementkammern wieder zusammengeführten Rohrleitungen der leichten und schweren Fraktion leiten das Gas dem Ansaugstutzen des Verdichters ⁴⁾ zu, der es auf den Behälterdruck p_B verdichtet. Die Anlage verfügt zum Beschicken mit Verfahrensgaskomponenten über einen Gaseinlaßteil und zum Evakuieren über einen Hauptvakuum pumpstand. Die gegenüber fluorierenden Gasen korrosionsfeste Pumpe ⁵⁾ wird mit fluorresistentem Öl ⁶⁾ geschmiert. Über die mit LN_2 auf 77 K gekühlten Kühlfallen KF1 und KF2 kann die Anlage auf einen Druck $<10^{-2}$ mbar evakuiert werden. Das im Verfahrensgas vorhandene UF_6 wird im LN_2 -gekühlten UF_6 -Abscheider ausgefroren. Der nachgeschaltete Al_2O_3 -Absorber bindet das die Kühlfallen passierende Fluor.

Um verstaubte Trennelemente zu regenerieren und um die dabei anfallenden verschiedenen gasförmigen Komponenten zu handhaben, ist an die Kreislaufanlage eine Gasphasenreinigungsanlage angeschlossen, die mit dem in der Einleitung erwähnten $CBrF_3/F_2$ -Gemisch arbeitet ⁷⁾.

4) Hersteller: Normetex S.A., Pont Audemer, Frankreich; schmiermittel-frei und berührungslos laufender, nach dem Verdrängerprinzip arbeitender Spiralverdichter mit einer Nennförderleistung von 75 m³/h.

5) Hersteller: Fa. A. Pfeiffer GmbH, Wetzlar; Drehschieberpumpe DUO 30A.

6) Hersteller: Fa. Montefluos, Mailand, Italien; Fomblin-Öl® Y16.

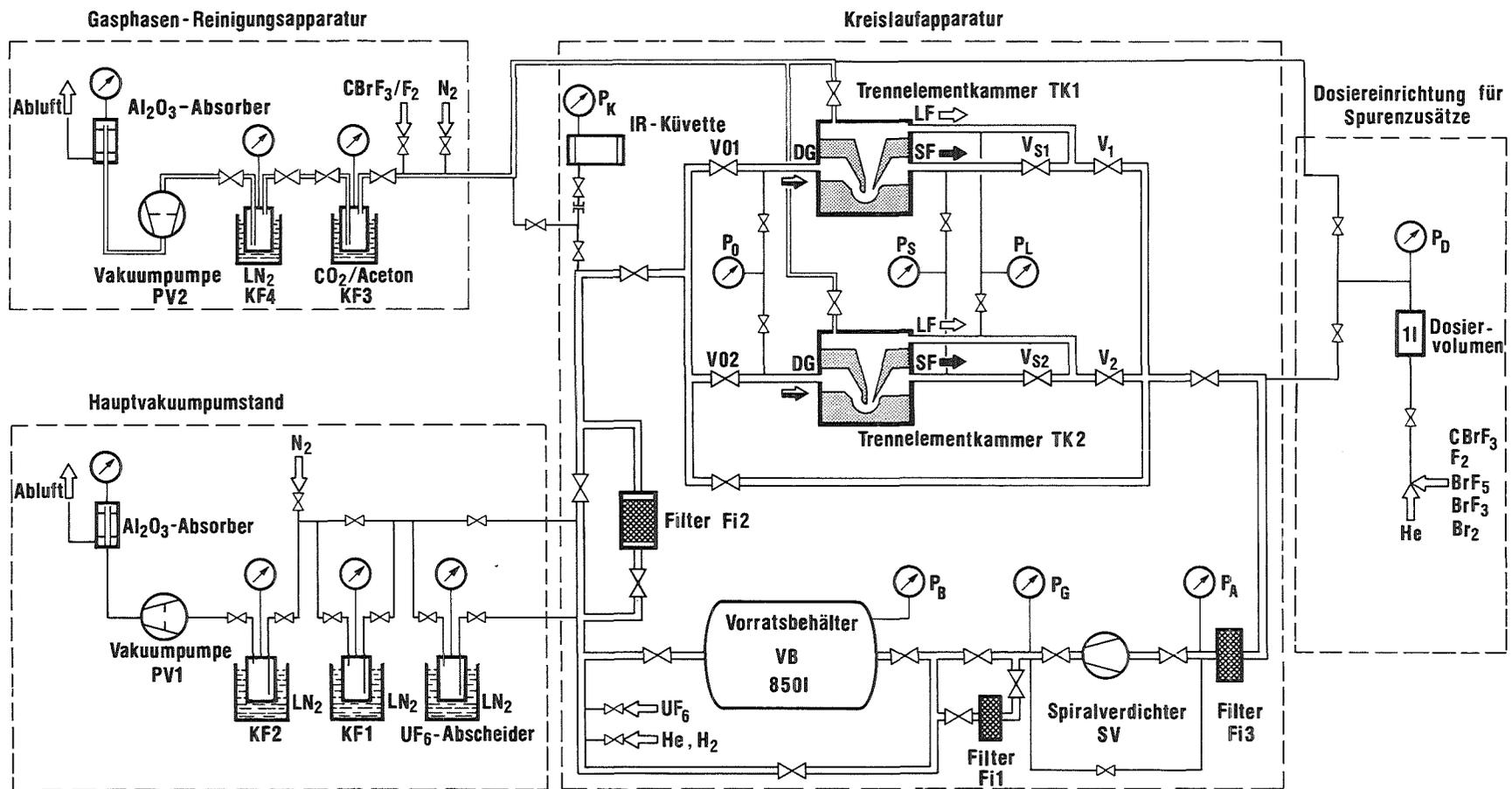


Abb. 5: Fließschema der Versuchsanlage mit zwei Trennelementkammern, die einzeln oder gemeinsam im kleinen oder im großen Kreislauf, d. h. mit zugeschaltetem Vorratsbehälter betrieben werden können.

Das aus Staubbelägen zurückgewonnene UF_6 und das sich bildende BrF_5 werden bei 195 K in einer mit CO_2 /Aceton-Gemisch gekühlten Kühlfalle KF3 abgeschieden. Das in der Reaktion ebenfalls entstehende CF_4 besitzt bei LN_2 -Temperatur noch einen hinreichend hohen Dampfdruck, so daß es beim langsamen Abpumpen die Kühlfallen passiert. Es ist nicht toxisch und kann in der vorliegenden Konzentration an die Umgebung abgegeben werden /10/.

$CBrF_3$ wird bei LN_2 -Temperatur in KF4 abgeschieden und so vom F_2 getrennt. Das F_2 wird im nachgeschalteten Al_2O_3 -Absorber chemisch gebunden. Bevor das $CBrF_3$ im nachfolgenden Arbeitsschritt in der auftauenden KF4 wieder in den gasförmigen Zustand übergeht, um abgepumpt werden zu können, ist es erforderlich, z. B. im Pumpenöl gelöste Fluorreste mit N_2 aus der Auspuffleitung herauszuspülen.

Die Dosiereinrichtung für die gasförmigen Zusatzstoffe besteht aus einem Gaseinlaßteil, einem 1 l-Edelstahlbehälter als Dosiervolumen und einer Druckmeßeinrichtung 7) für kleine Absolutdrücke p_D . Der Vorratsbehälter besteht aus $AlMg_3$. Die übrigen Anlagenkomponenten, wie z. B. die Trennelementkammern mit Trennelementadaptern, Filtertöpfe, Kühlfallen sowie alle verbindenden Rohrleitungen sind aus Edelstahl 1.4571 gefertigt. Die Filterfritten bestehen aus gesintertem Edelstahl 1.4435 8). Die ConFlat[®]-Verbindungsflansche sind mit OFHC-Cu-Dichtungen versehen.

Alle in der Apparatur eingesetzten Ventile 9) sind mit Metallfaltenbalg-Spindeldurchführungen ausgestattet. Im Durchgang werden bei den Nennweiten NW 16 und NW 35 Dichtungspaarungen Cu/Edelstahl bzw. Al/Edelstahl eingesetzt. Kleinventile NW 6 10) besitzen eine Teflon[®]-Dichtung gegen einen Edelstahlventilsitz. Die Flachdichtungen zwischen Trennelement und Adapter bestehen aus 0,5 mm dickem, weichem Reinaluminiumblech Al 99,5 %.

7) Hersteller: Bell & Howell Ltd., Basingstoke, England.

8) Hersteller: Alliages frittés s.a., Grenoble, Frankreich; Filterklasse 05.

9) Hersteller: Fa. Balzers AG, Liechtenstein; Typ: UVH 016, NW 16 CF und UVH 035, NW 35 CF;

Hersteller: Vanne FW-Licence CEA, Nanterre, Frankreich; Typ: E020I, NW 16 CF.

10) Hersteller: Fa. Druva, Eppelheim; Typ: BVK 331.

Die Drücke in den Verfahrensräumen und Evakuierungsleitungen werden durch elektrische Absolutdruckaufnehmer ⁷⁾ gemessen, auf einem Digitalvoltmeter angezeigt und auf einem 12-Kanal-Punkt drucker ¹¹⁾ fortlaufend registriert. Parallelgeschaltete Rundanzeige-Manometer ¹²⁾ dienen zur zusätzlichen Versuchsüberwachung. Zur Messung von Drücken im Feinvakuumbereich wird ein UF₆-festes Wärmeleit-Vakuummeter ¹³⁾ benutzt.

Die Dichtheit der nach außen vollkommen metallisch gedichteten Anlage wurde vor Beginn der Experimente mit einem Heliumlecktest überprüft. Die integrale Leckrate betrug $\leq 10^{-7}$ mbar l/s. Nach Montagearbeiten wurden die entsprechenden Teilbereiche jeweils wieder leckgetestet. Es wurden jeweils Leckraten $\leq 10^{-8}$ mbar l/s gemessen.

Eine Gesamtansicht der Versuchsanlage ist in Abb. 6 wiedergegeben.

2.3 Durchführung und Auswertung der Versuche

Das zum Ansetzen des Verfahrensgases verwendete UF₆ ¹⁴⁾ wurde durch Einkühlen in Eiswasser und mehrmaliges Abpumpen der flüchtigen Verunreinigungen, insbesondere von Fluorwasserstoff (HF), gereinigt. Die leichten Zusatzgase besaßen den höchsten Reinheitsgrad technischer Gase ¹⁵⁾.

Der UF₆-Molenbruch des Gasgemisches ¹⁶⁾ wurde beim Einlaß in die evakuierte Anlage durch Druckmessung des vorgelegten UF₆ und durch den Gesamtdruck beim Aufdrücken des Zusatzgases eingestellt. In regelmäßigen Abständen wurde infrarotspektrometrisch ¹⁷⁾ der UF₆-Partialdruck überprüft. Dazu wurde eine Edelstahlküvette mit Teflon[®] gedichteten Silber-

11) Hersteller: Fa. Hartmann & Braun AG, Frankfurt/M.

12) Hersteller: Fa. Leybold-Heraeus GmbH & Co KG, Köln.

13) Hersteller: Fa. Leybold-Heraeus GmbH & Co KG, Köln;
Typ Thermovac TM 230

14) Hersteller: COMURHEX S.A., Pierrelatte, Frankreich.

15) Hersteller: Fa. Messer Griesheim GmbH, Duisburg; Gase: H₂:6.0, He:6.0.

16) H₂/UF₆-Gemisch mit 4,2 Mol-% UF₆, He/UF₆-Gemisch mit 3,0 Mol-% UF₆.

17) Zur Messung wurde ein Infrarot-Spektralphotometer PE 782 verwendet.
Hersteller: Bodenseewerk Perkin Elmer, Überlingen.

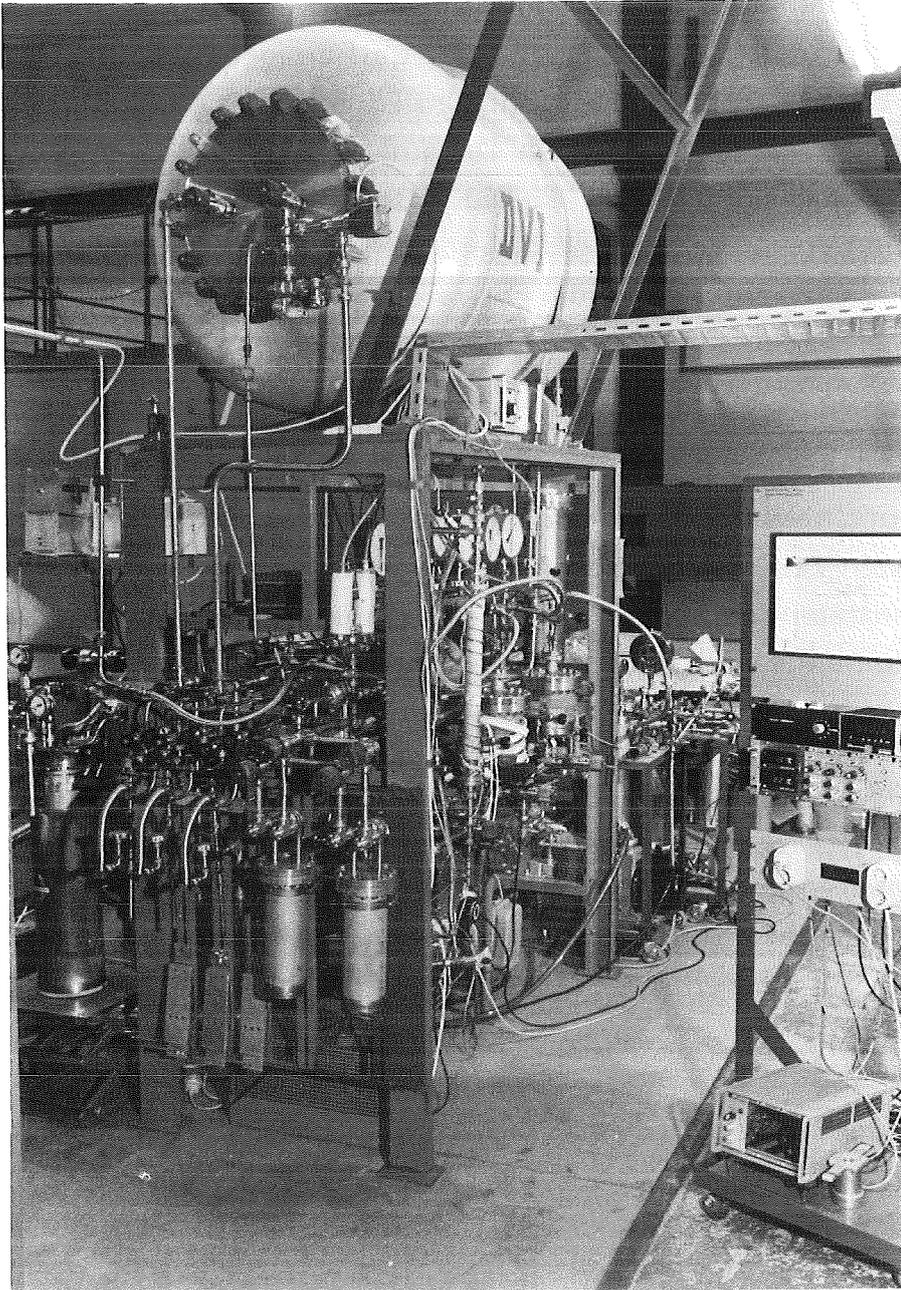


Abb. 6: Ansicht der Versuchsanordnung.

chloridfenstern verwendet, die eine optische Weglänge von 100 mm besitzt. Stichprobenartige massenspektrometrische Untersuchungen von Gasproben auf ihren Stickstoff- und Sauerstoffanteil lieferten bei keiner der vorgenommenen Kontrollmessungen einen Hinweis auf Undichtigkeiten der Versuchsanlage. Bei der Zugabe der gasförmigen Zusatzstoffe werden diese zunächst mit He stark verdünnt im Edelstahldosierbehälter angesetzt und dann in den auf niedrigem Druckniveau liegenden Ansaugteil des Spiralverdichters eingelassen ¹⁸⁾. Die Zusatzgase werden vom Verdichter direkt in den Vorratsbehälter gefördert. Die Trennelementkammern bleiben während dieses Vorgangs, der etwa 10 Sekunden dauert, beidseitig abgesperrt. Anschließend werden die Absperrventile wieder geöffnet, so daß die Trennelemente wieder durchströmt werden.

Die im Verfahrensgas der Kreislaufapparatur mitgeführten Staubpartikel werden auf Grund der bei der Umlenkung des Gasstromes in der Trenndüse auftretenden Zentrifugalkräfte abgeschieden. Die durch die Staubablagerungen eintretenden Veränderungen der Trenndüsengeometrie beeinflussen die strömungstechnischen Eigenschaften.

Zur Charakterisierung des Verstaubungszustandes eines Trennelementes wird, wie in /3/, das sich beim vollständigen Schließen des Absperrventils V_{S1} bzw. V_{S2} der schweren Fraktion einstellende Verhältnis der Drücke P_{SZ} und P_L in der schweren und leichten Fraktion verwendet. Zweckmäßigerweise bezieht man die Abweichung dieses sogenannten Rückstauverhältnisses von 1 zur Zeit t auf den entsprechenden Wert des sauberen Trennelementes ($t = 0$). Die Größe

$$y(t) = \frac{\left| \frac{P_{SZ}}{P_L} - 1 \right|_t}{\left| \frac{P_{SZ}}{P_L} - 1 \right|_{t=0}} \cdot 100 \text{ (\%)}$$

¹⁸⁾ Als Folge dieser Technik gelangen die Zusatzgase bei anfangs erhöhter Konzentration zusammen mit dem Verfahrensgas zunächst in die heißen Bereiche des Spiralverdichters, bevor sie sich im großen Vorratsbehälter auf die Sollkonzentration vermischen. Unter Umständen sind daher oberflächenbeeinflusste chemische Reaktionen in der Anfangsphase der Zumischung möglich.

wird normiertes Rückstauverhältnis genannt. Ein Abfall von y indiziert eine Verstaubung des Trennelementes. Solange y konstant bleibt, findet keine weitere Trennelementverstaubung statt.

Bei der Untersuchung der radiolytischen Selbstzersetzung von UF_6 /3/, die mit einer ähnlichen Kreislaufapparatur durchgeführt wurde, hatte sich gezeigt, daß die Trennelementverstaubungsrate stark von der mittleren Verweilzeit des UF_6 im Vorratsbehälter abhängt. 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. Um eine möglichst große Empfindlichkeit beim Nachweis der Staubbildung zu erreichen, wurde durch Wahl der Trennelementschlitzlänge diejenige Verweilzeit eingestellt, die in der früheren Arbeit /3/ zur maximalen Verstaubung geführt hatte (ca. 3000 s).

Um zu verhindern, daß bereits in den Zuleitungen zwischen dem Behälter und dem Trennelement an gedrosselten Ventilen Staubablagerungen erfolgen, wurden die Untersuchungen bei ganz geöffneten Ventilen in diesem Abschnitt der Apparatur durchgeführt. Der Einlaßdruck p_0 entsprach daher dem Behälterdruck von etwa 1 bar.

In Abb. 7 ist der zeitliche Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y für ein H_2/UF_6 -Gemisch wiedergegeben, wie er sich unter dem Einfluß der Radiolyseverstaubung in typischer Weise einstellt. In einer Anlaufphase - im vorliegenden Fall in den ersten 100 Stunden - setzt die Trennelementverstaubung zunächst sehr langsam ein. Die Länge der Anlaufphase hängt stark von der experimentellen Vorgeschichte ab. Beispielsweise verlängert sich erfahrungsgemäß die Anlaufphase nach vorangegangenen Gasphasenreinigungen der eingesetzten Trennelemente ¹⁹⁾. Beim Einsatz fabrikneuer Trennelemente dagegen beträgt die Anlaufphase üblicherweise nur wenige

¹⁹⁾ Wie die Experimente in Kapitel 3 zeigen, beruht dieser Effekt mit großer Wahrscheinlichkeit auf Spuren von Brom-Fluor-Verbindungen, die nach den Gasphasenreinigungen noch in der Apparatur enthalten sind und die ausreichen, um radiolytisch gebildete UF_5 -Monomere wieder zu UF_6 aufzufluorieren. Nach dem Verbrauch dieser Stoffe setzt die Verstaubung des Trennelements erneut ein.

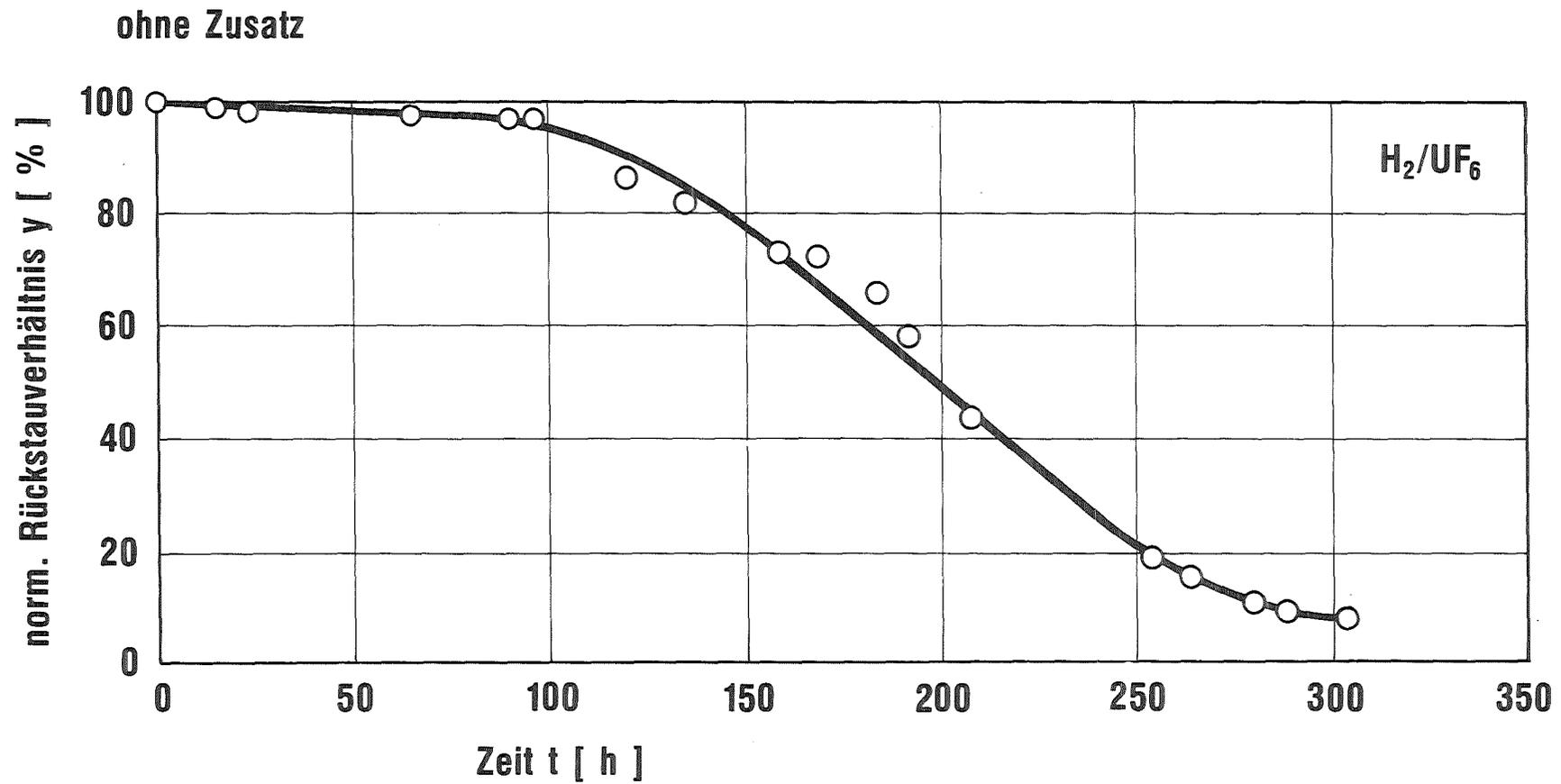


Abb. 7: Typische Abnahme des normierten Rückstauverhältnisses durch Trennelementverstaubung aufgrund der natürlichen Radiolyse des UF_6 in einem H_2/UF_6 -Gemisch ohne Zusätze.

Stunden. In einer zweiten Phase nimmt das normierte Rückstauverhältnis zwischen 90 % und 20 % etwa zeitproportional ab, wobei der Gradient $\Delta y/\Delta t$ bei den gewählten Randbedingungen zwischen 0,5 und 1,5 Prozentpunkten pro Stunde liegen kann ("Normalverstaubung"). Im weiteren Verlauf flacht die Rückstaukurve ab, was u. a. damit zusammenhängt, daß sich infolge des verminderten Trennelementdurchsatzes und der damit gekoppelten Erhöhung der mittleren Verweilzeit die Agglomerationsbedingungen und die Ablagerungsbedingungen für den Radiolysestaub drastisch ändern (vgl. /3/).

Für die experimentellen Untersuchungen wird in den meisten Fällen der etwa zeitproportionale Bereich des normierten Rückstauverhältnisses y ausgenützt. Lediglich bei der Untersuchung von stauberzeugenden Zusatzstoffen ist es aus Gründen der Zeitersparnis vorteilhaft, die Experimente schon während der Anlaufphase, d. h. vor dem Erreichen der Normalverstaubung zu beginnen.

Will man aus experimentellen Gründen die Verstaubung des Trennelementes durch Radiolysestaub zeitweise verhindern, so wird der Betriebsfilter Fi2 dem Trennelement vorgeschaltet, wodurch bei geringem Staubanfall ein sicherer Schutz des Trennelementes gewährleistet wird.

Als ein weiteres Hilfsmittel zur Erkennung des Verstaubungszustandes des Trennelementes erweist sich die Registrierung der Drücke p_L und p_S der leichten und der schweren Fraktion. Aufgrund des am Trennelement angelegten Expansionsverhältnisses von 2,5 betragen bei einem Einlaßdruck von 1000 mbar die Drücke in der leichten und schweren Fraktion 400 mbar. Bei einer Verminderung des Trennelementdurchsatzes durch Verstaubungseffekte in der Trennstruktur reagiert der Spiralverdichter mit einer Absenkung des Ansaugdruckes und damit der Drücke p_L und p_S . Aufgrund vergleichender Untersuchungen lassen sich die Veränderungen von p_L und p_S auf die entsprechenden Veränderungen des normierten Rückstauverhältnisses übertragen. Von dieser Möglichkeit wurde insbesondere bei Versuchsreihen Gebrauch gemacht (vgl. z. B. Abb. 10), die sich über längere Zeit erstrecken.

3. Experimentelle Bestimmung der Wirkung der Zusätze von F_2 , BrF_5 , BrF_3 , $CBrF_3$ und Br_2

3.1 Wirkung der Zusatzstoffe im He/ UF_6 -Gemisch

F_2 in He/ UF_6

In Abb. 8 ist das normierte Rückstauverhältnis y in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, wobei dem Verfahrensgas schrittweise F_2 zugegeben wird. Im ersten Abschnitt wird der Verlauf des Rückstauverhältnisses y wiedergegeben, wie er sich allein infolge der Radiolysestaubablagerung im Trennelement einstellt. Man stellt fest, daß die beiden ersten F_2 -Zusätze den zeitlichen Verlauf von y kaum beeinflussen. Nach Zugabe derjenigen F_2 -Menge, die einer Konzentrationszunahme um 90 ppm im Versuchskreislauf entspricht, stellt sich nach einer Übergangsphase von ca. 7 Stunden ein konstanter Verlauf von y ein. Dieser Verlauf zeigt an, daß keine weitere Verstaubung im Trennelement stattfindet. Demnach verhindert eine F_2 -Konzentration zwischen 10 und 100 ppm die Trennelementverstaubung. Diese Konzentration ist etwa eine Größenordnung niedriger als bisher bekannt war /3/.

BrF_5 in He/ UF_6

Abb. 9 zeigt den Einfluß von in kleinen Schritten zugemischten BrF_5 -Mengen auf das zeitliche Verhalten des Rückstauverhältnisses y . Bei einer BrF_5 -Konzentration von 0,1 ppm wird bereits eine deutlich geringere Abnahme von y beobachtet. Nach einer insgesamt zugegebenen BrF_5 -Menge, die einer Konzentration von aufsummiert ca. 1,0 ppm entspricht, verläuft y konstant.

Die minimal erforderliche BrF_5 -Konzentration zur Verhinderung der Trennelementverstaubung ist demnach um ca. zwei Größenordnungen niedriger als beim elementaren Fluor.

BrF_3 in He/ UF_6

Der Einfluß von BrF_3 -Spuren auf die Auswirkung der Radiolysestaubbildung ist aus dem zeitlichen Verlauf des Rückstauverhältnisses y in Abb. 10 zu entnehmen. Man erkennt, daß bereits die BrF_3 -Zugabe, die einer Konzentration

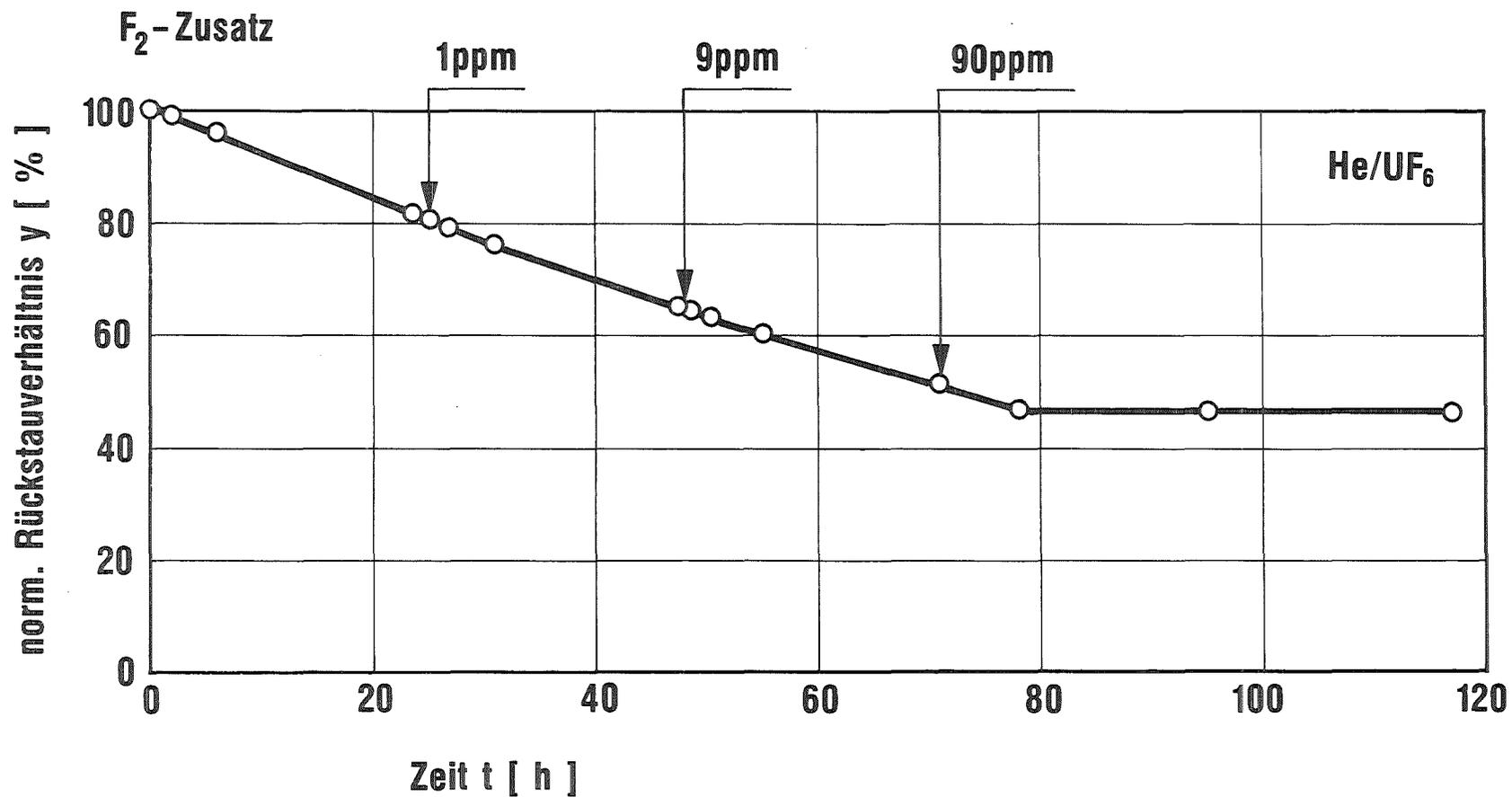


Abb. 8: Einfluß kleiner Zusätze von Fluor (F_2) im Verfahrensgas He/UF_6 auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Aus der Abbildung geht hervor, daß ein Zusatz von 100 ppm F_2 die radiolytische UF_6 -Zersetzung praktisch vollständig rückgängig macht.

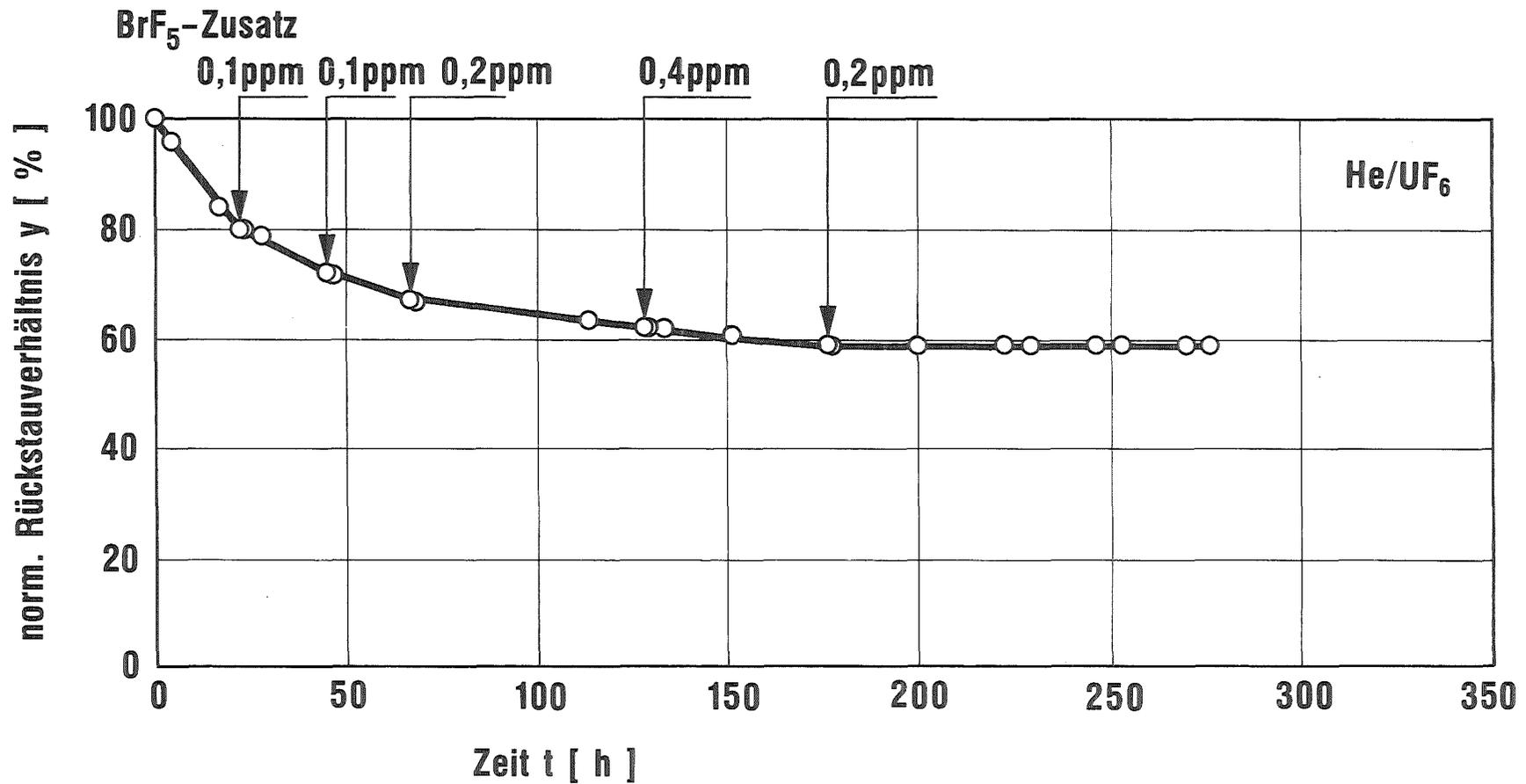


Abb. 9: Einfluß kleiner Zusätze von Brompentafluorid (BrF_5) im Verfahrensgas He/UF_6 auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Aus der Abbildung geht hervor, daß ein Zusatz von 1,0 ppm BrF_5 die radiolytische UF_6 -Zersetzung praktisch vollständig rückgängig macht.

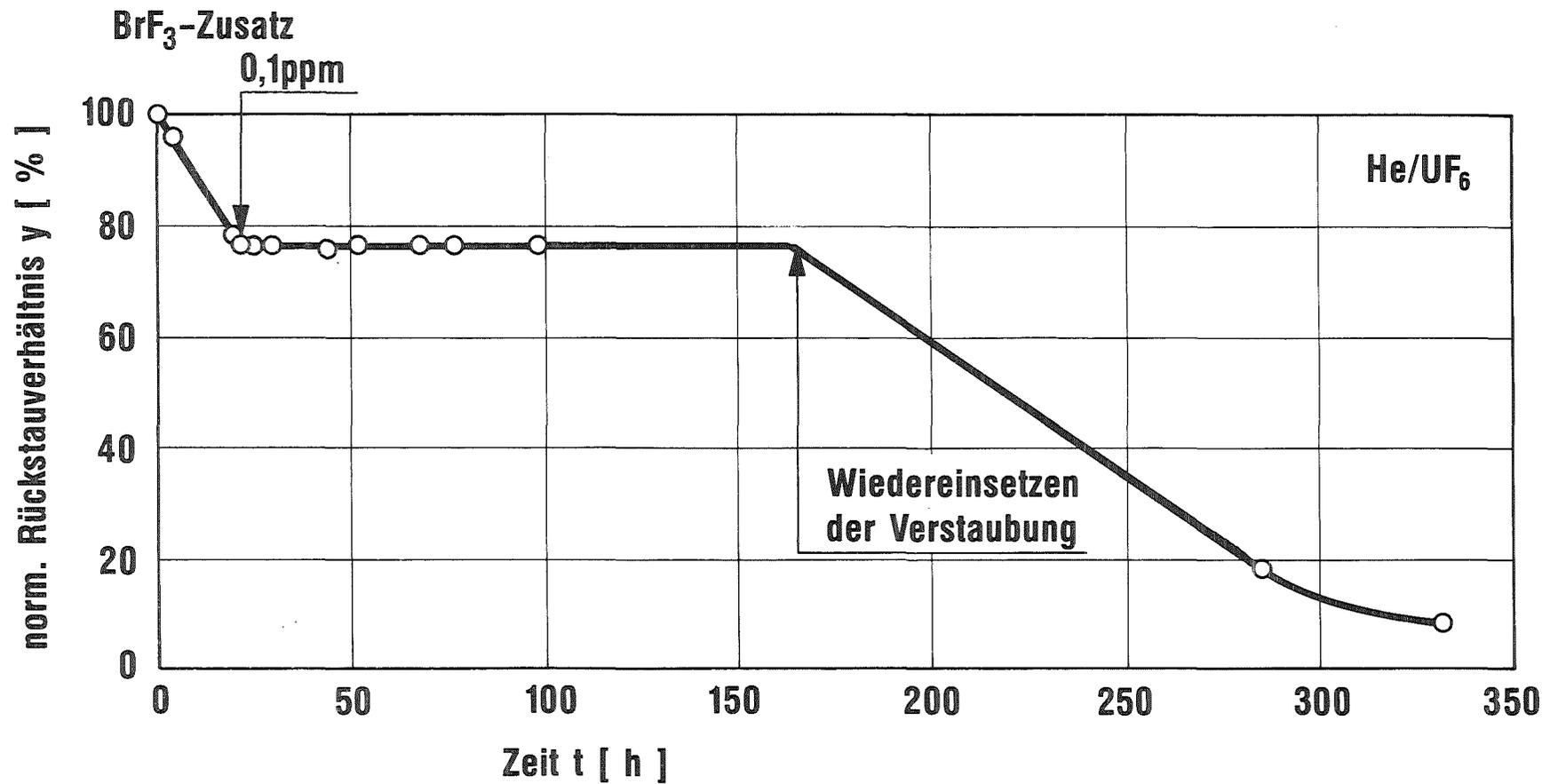


Abb. 10: Einfluß eines Zusatzes von 0,1 ppm Bromtrifluorid (BrF₃) im Verfahrensgas He/UF₆ auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Die Meßwerte zwischen 100 Stunden und 280 Stunden wurden aus den kontinuierlich registrierten Drücken der leichten und schweren Fraktion abgeleitet (vgl. Abschnitt 2.3). Aus der Abbildung geht hervor, daß der BrF₃-Zusatz die radiolytisch bedingte Trennelementverstaubung zunächst vollständig verhindert. Das Wiedereinsetzen der Verstaubung zeigt, daß das Fluorierungsmittel bei der Bekämpfung der Staubbildung verbraucht wird.

von ca. 0,1 ppm entspricht, die Trennelementverstaubung durch die Radio-lyse völlig verhindert.

Die zur vollständigen Staubverhinderung ausreichende BrF_3 -Konzentration ist gegenüber der des BrF_5 um etwa eine Größenordnung kleiner. Das über etwa 150 Stunden gleichbleibende Rückstauverhältnis γ zeigt verstaubungs-freien Trennbetrieb an. Danach stellt man das Wiedereinsetzen der Ver-
staubung fest. Hieraus kann abgeleitet werden, daß das Fluorierungsmittel verbraucht wird.

CBrF_3 in He/UF_6

CBrF_3 kann je nach Umsetzungsgrad des CBrF_3/F_2 -Reinigungsgemisches am Ende der Reinigungsaktion noch unverbraucht vorhanden sein. Wenn es nicht vollständig abgepumpt wird, können Spuren von CBrF_3 in das Verfah-
rensgasgemisch gelangen.

Aus Abb. 11 geht hervor, daß ein CBrF_3 -Zusatz von 100 ppm die radiolytische UF_6 -Zersetzung praktisch vollständig rückgängig macht, und daß eine Erhöhung der CBrF_3 -Konzentration auf 1000 ppm keinen anderen Effekt bewirkt ²⁰⁾. Das im Infrarotspektrum des Verfahrensgases gut nachweisbare CBrF_3 weist zu Beginn und am Ende einer Versuchsphase innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Partialdrücke auf, d. h. ein außerhalb der Fehlergrenze liegender CBrF_3 -Verbrauch ist nicht festzustellen.

3.2 Wirkung der Zusatzstoffe im H_2/UF_6 -Gemisch

F_2 in H_2/UF_6

Bei der Zugabe kleiner Mengen F_2 zu einem H_2/UF_6 -Gemisch wird, wie aus Abb. 12 zu entnehmen ist, mit steigender F_2 -Konzentration die Abnahme des Rückstauverhältnisses stärker. Bei einer F_2 -Konzentration von 100 ppm F_2 fällt das Rückstauverhältnis in wenigen Minuten auf Null ab. Diese starke Verstaubung, die um mehr als eine Größenordnung schneller geschieht als

²⁰⁾ In /7/ war unter bestimmten Bedingungen eine chemische Stauberzeugung durch CBrF_3 beobachtet worden.

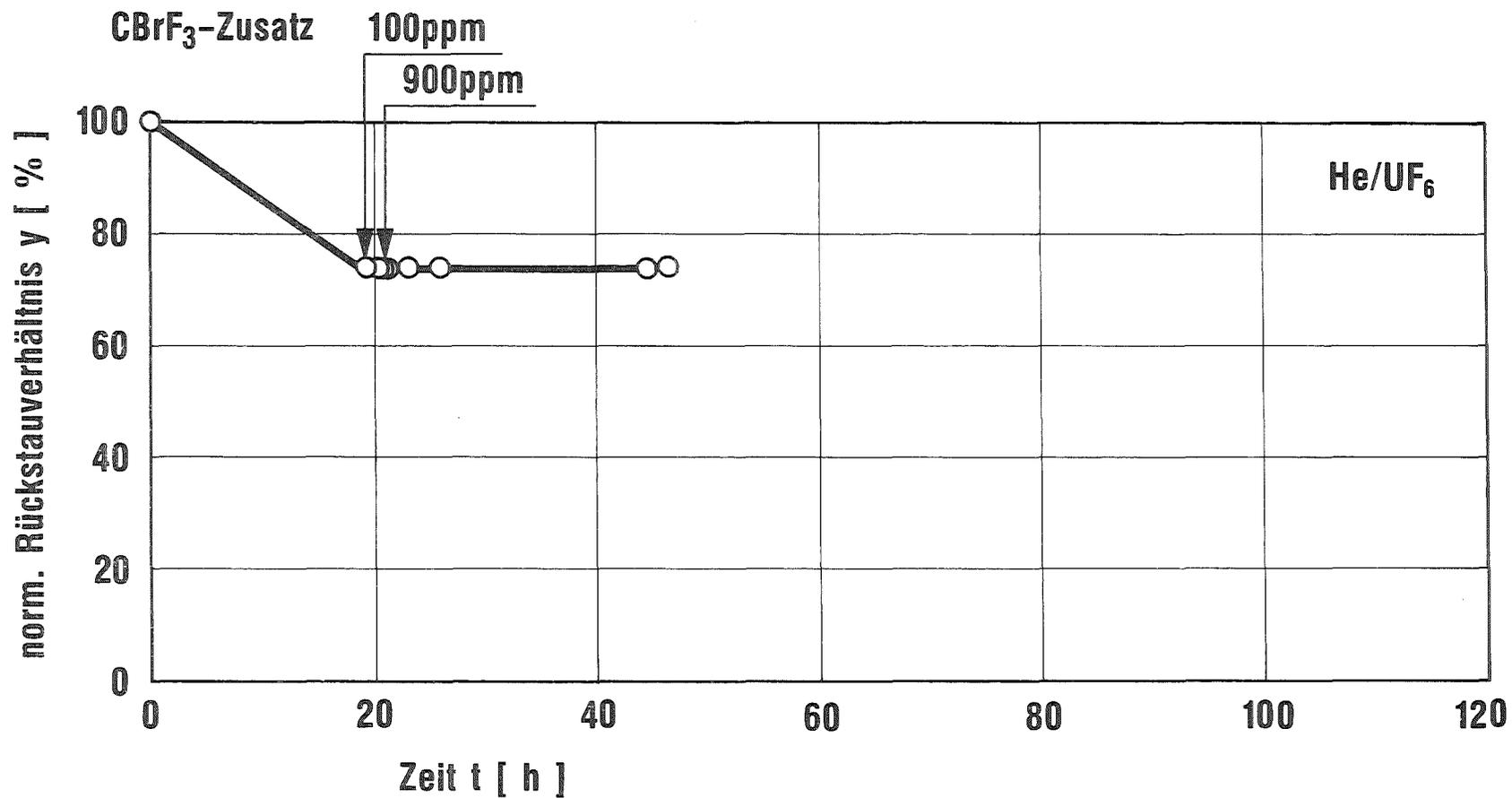


Abb. 11: Einfluß kleiner Zusätze von Bromtrifluormethan (CBrF₃) im Verfahrensgas He/UF₆ auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Aus der Abbildung geht hervor, daß ein Zusatz von 100 ppm CBrF₃ die auf der radiolytischen UF₆-Zersetzung beruhende Trennelementverstaubung praktisch vollständig verhindert und daß eine Erhöhung der CBrF₃-Konzentration auf 1000 ppm keinen anderen Effekt (z. B. chemische Stauberzeugung) bewirkt.

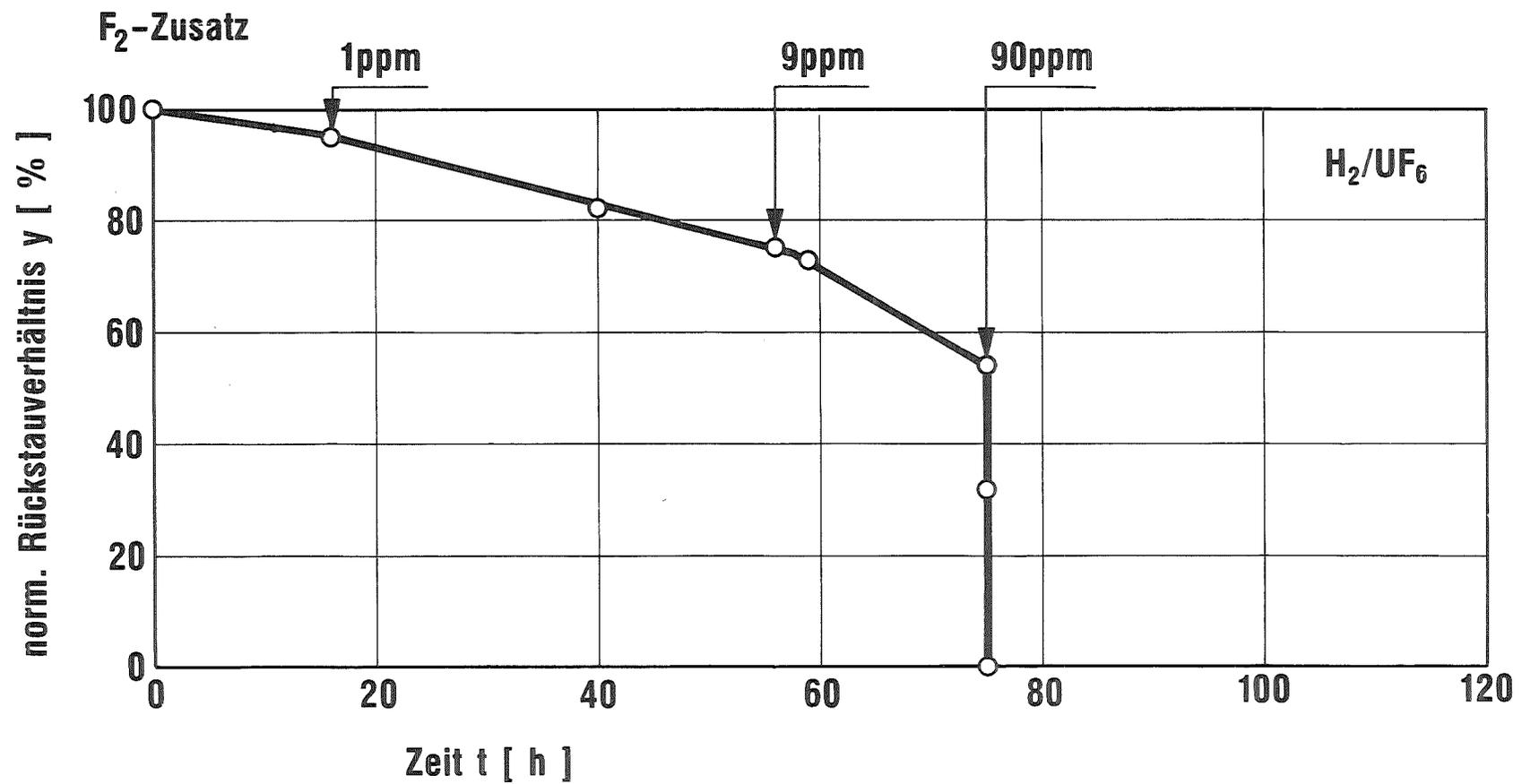


Abb. 12: Einfluß kleiner Zusätze von Fluor (F₂) im Verfahrensgas H₂/UF₆ auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y. Aus der Abbildung geht hervor, daß durch die F₂-Zugabe zusätzlich Staub erzeugt wird.

die zum Vergleich herangezogene Verstaubung infolge der radiolytischen UF_6 -Zersetzung, deutet auf einen zusätzlichen Staubentstehungsmechanismus hin.

In einem weiteren Versuch wurde überprüft, ob das F_2 bei der Stauberzeugung verbraucht wird oder die Umsetzung von H_2/UF_6 katalysiert. In diesem Experiment wurden zunächst beide Trennelemente in TK1 und TK2 parallel betrieben. Unmittelbar vor dem F_2 -Zusatz wurde TK2 abgesperrt. Nach der F_2 -Zugabe zeigte sich beim Trennelement in TK1 die bekannte rasche Verstaubung. Nach etwa 5 Minuten wurde TK2 mit vorgeschaltetem Filter Fi2 wieder zugeschaltet. Das Verfahrensgas wurde ca. 6 Stunden lang durch Fi2 geleitet, um eventuell noch vorhandenen Staub abzuscheiden. Abb. 13 zeigt, daß das Trennelement in TK2 im weiteren Versuchsbetrieb ohne Fi2 nur die auf die Radiolyse zurückzuführenden Verstaubungseffekte aufweist. Damit wurde nachgewiesen, daß F_2 im H_2/UF_6 -Gemisch infolge einer chemischen Reaktion verbraucht wird.

BrF_5 in H_2/UF_6

Aus Abb. 14 geht hervor, daß BrF_5 -Zusätze in der Größenordnung von 0,1 ppm beim H_2/UF_6 -Gemisch wie beim He/UF_6 -Gemisch (vgl. Abb. 9) die Trennelementverstaubung deutlich verlangsamen. Mit einem Zusatz von insgesamt ca. 0,4 ppm wird die Trennelementverstaubung vorübergehend völlig verhindert. Nach ca. 40 Stunden verstaubungsfreiem Betrieb setzt die Verstaubung aber langsam wieder ein, was bedeutet, daß das im Verfahrensgas enthaltene BrF_5 verbraucht wird.

Aus Abb. 15 geht hervor, daß das H_2/UF_6 -Gemisch auch wesentlich größere BrF_5 -Zusätze ohne spontane Reaktion verträgt, die sich bei der angewendeten Versuchstechnik durch eine plötzliche, massive Trennelementverstaubung bemerkbar machen würde.

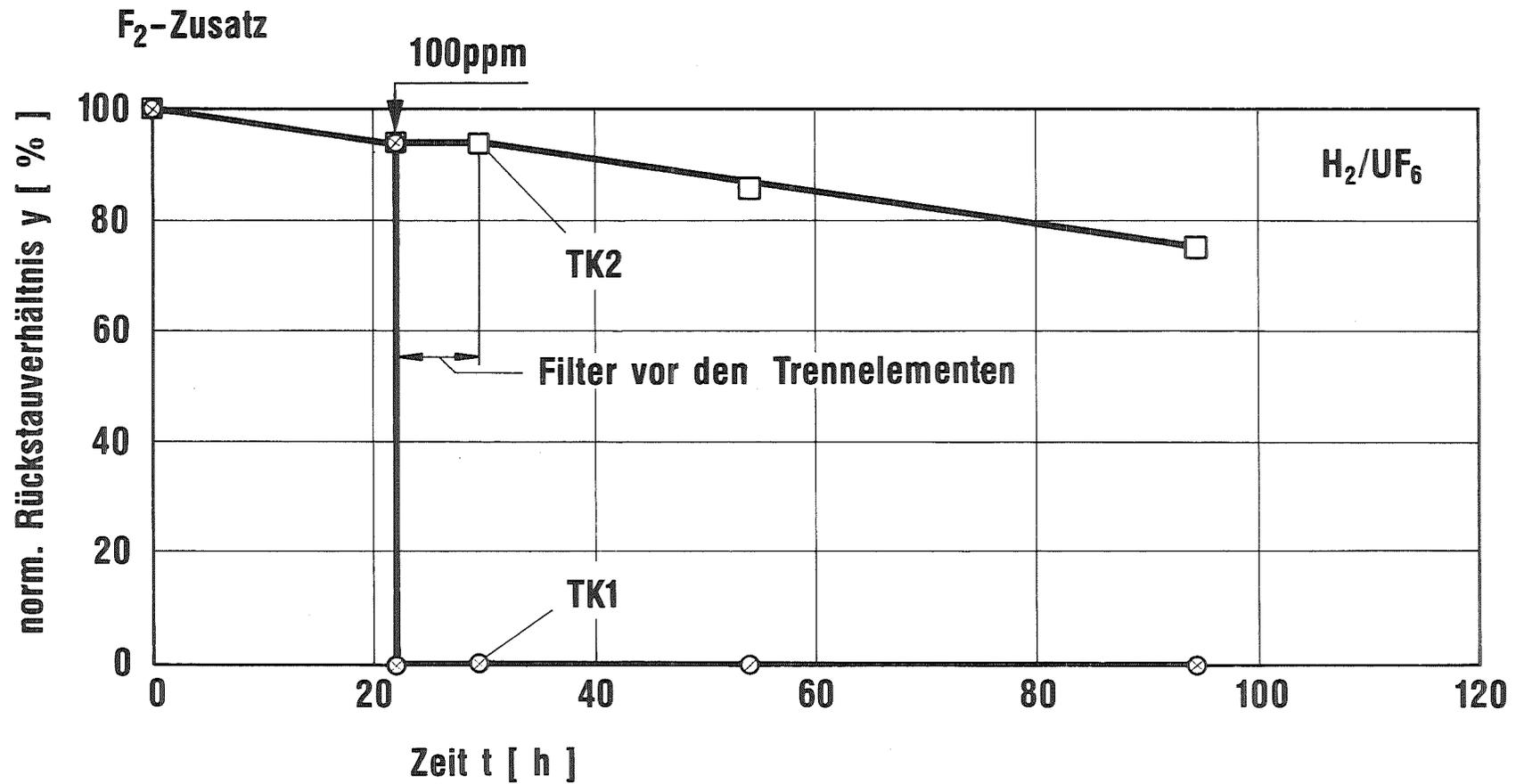


Abb. 13: Zeitlicher Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y , gemessen an zwei parallel betriebenen Trennelementen in Trennkammer TK1 (\otimes) und Trennkammer TK2 (\square). Nach 22 Stunden wurde TK2 abgesperrt und dem Verfahrensgas H_2/UF_6 eine F_2 -Menge entsprechend der Konzentration von 100 ppm zugesetzt. Nach ca. 5 Minuten wurden beide Trennelemente zunächst 6 Stunden lang mit vorgeschaltetem Filter weiterbetrieben. Aus der Abbildung geht hervor, daß nach dem Herausfiltern des durch die einmalige F_2 -Zugabe erzeugten Staubes nur noch die Verstaubung aufgrund der natürlichen Radiolyse zu beobachten ist. Das bedeutet, daß das F_2 bei der Staubbildung verbraucht wird.

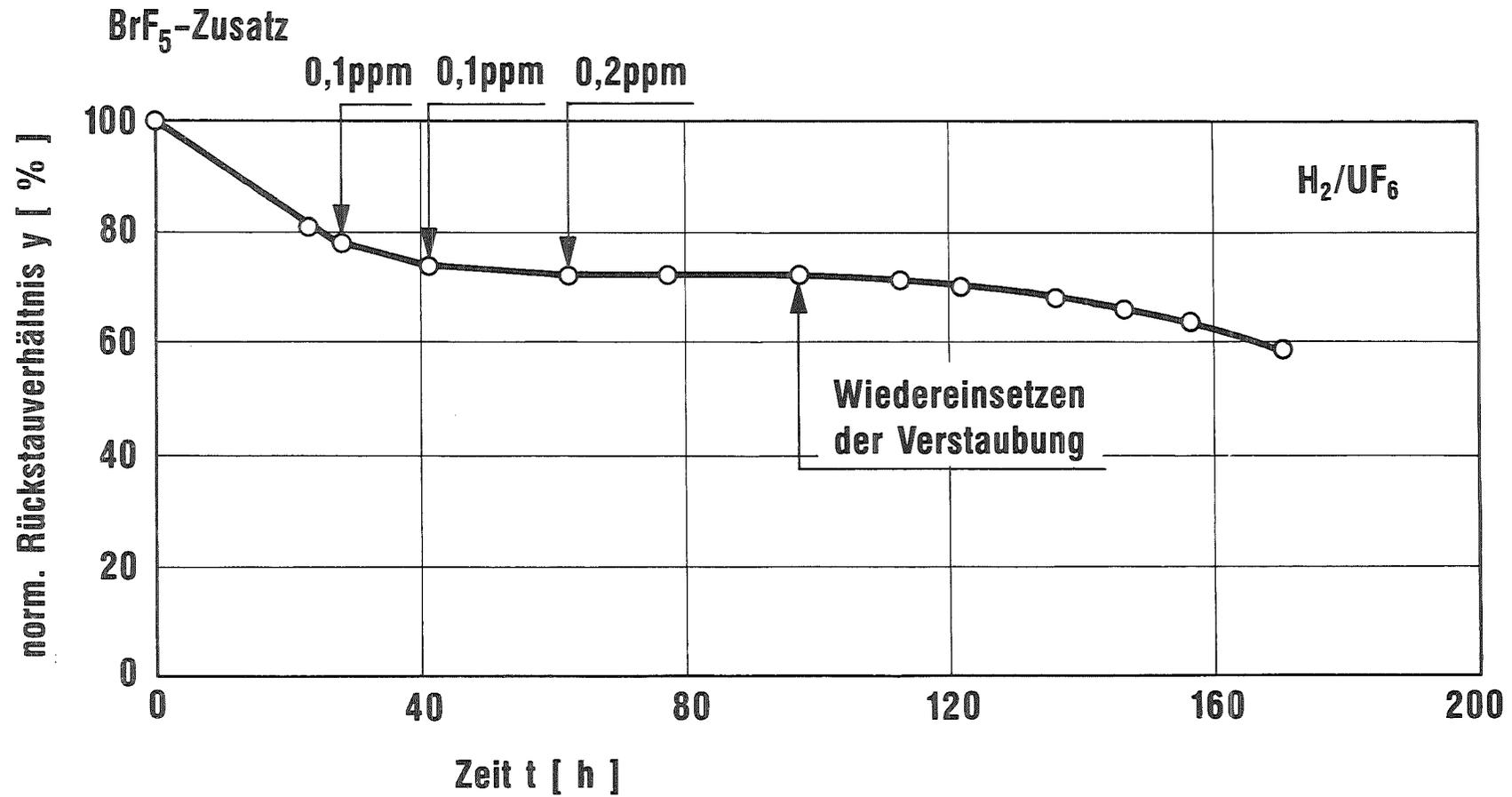


Abb. 14: Einfluß kleiner Zusätze von Brompentafluorid (BrF_5) im Verfahrensgas H_2/UF_6 auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Aus der Abbildung geht hervor, daß die radiolytisch bedingte Trennelementverstaubung durch einen Zusatz von 0,4 ppm BrF_5 zunächst vollständig verhindert wird, nach einiger Zeit aber wieder einsetzt (Verbrauch des Fluorierungsmittels).

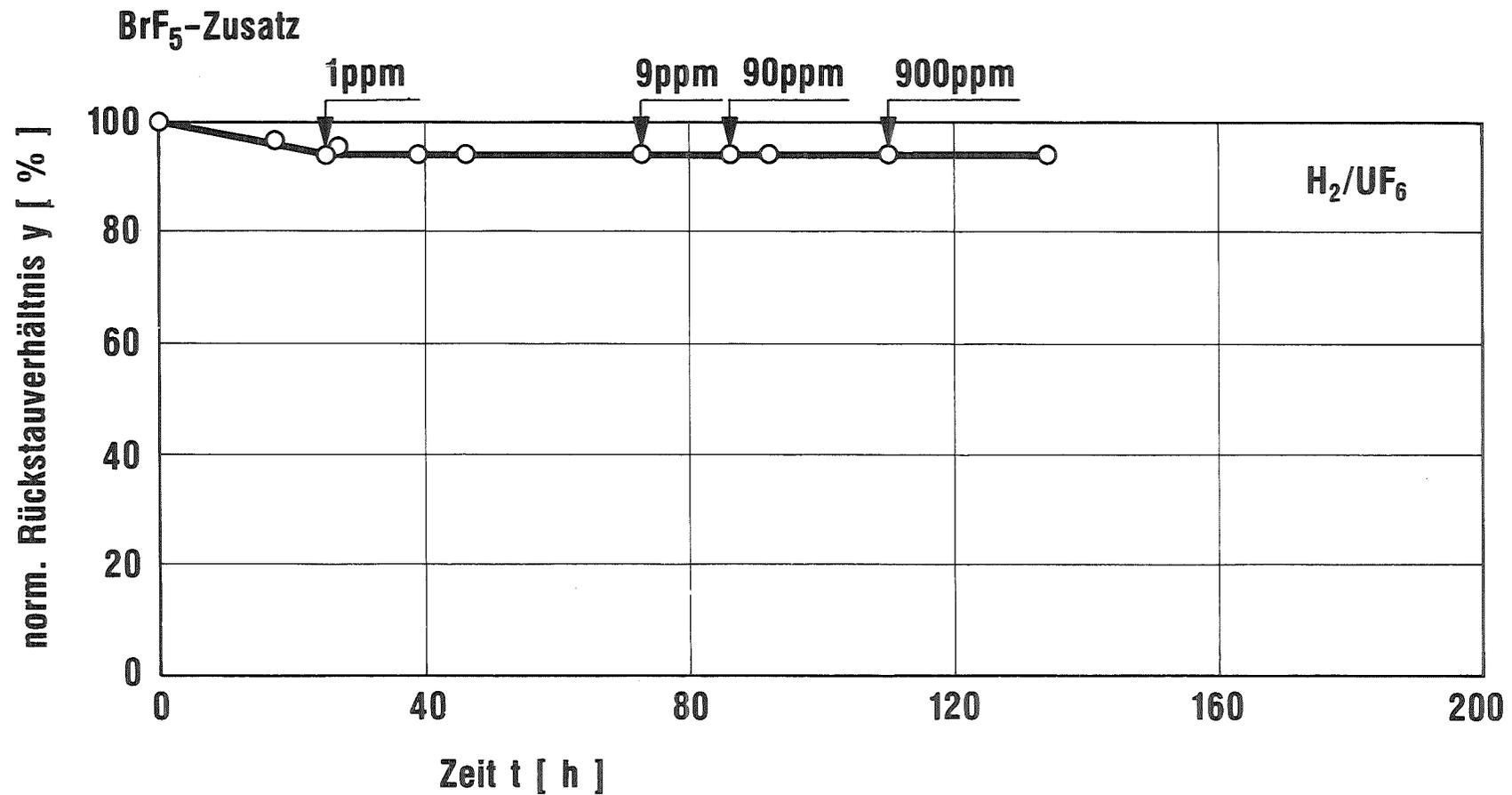


Abb. 15: Zeitlicher Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y eines MBB-Trennelementes im Betrieb mit H_2/UF_6 -Gemisch, bei dem die BrF_5 -Konzentration schrittweise bis auf 1000 ppm erhöht wurde. Aus der Abbildung geht hervor, daß auch eine Erhöhung der BrF_5 -Konzentration auf 1000 ppm keine chemische Stauberzeugung bewirkt.

BrF₃ in H₂/UF₆

Nach Abb. 16 verhindert beim H₂/UF₆-Gemisch, wie beim He/UF₆-Gemisch (Abb. 10) bereits eine Konzentration von ca. 0,1 ppm BrF₃ die Trennelementverstaubung. Auch das Wiedereinsetzen der Verstaubung entspricht den Verhältnissen im He/UF₆-Gemisch. Ein erneuter Zusatz von ca. 0,1 ppm BrF₃ kann nur 6 Stunden lang eine Trennelementverstaubung verhindern, ehe sie wieder einsetzt.

CBrF₃ in H₂/UF₆

Der Einfluß von CBrF₃ in H₂/UF₆-Gemisch wurde geprüft, weil nicht auszuschließen ist, daß nach einer CBrF₃/F₂-Reinigung noch Spuren von unbrauchtem CBrF₃ in der Apparatur verbleiben.

Nach Abb. 17 verhindert ein CBrF₃-Zusatz von 100 ppm im H₂/UF₆-Gemisch für ca. 6 Stunden die Abnahme des normierten Rückstauverhältnisses aufgrund der natürlichen Trennelementverstaubung. Danach setzt die Trennelementverstaubung sehr viel langsamer wieder ein.

Eine Erhöhung der CBrF₃-Konzentration durch weitere Zusätze von 100 bzw. 800 ppm auf 1000 ppm hat keine klar erkennbare Wirkung. CBrF₃ wird nach IR-spektrometrischer Analyse nicht meßbar verbraucht.

Br₂ in H₂/UF₆

Beim Einsatz des CBrF₃/F₂-Gemisches für die Gasphasenreinigung kann sich im Fall von F₂-Mangel elementares Brom (Br₂) bilden /7/, das beim Evakuieren der Anlagen möglicherweise nicht vollständig entfernt wird. Es wurde daher auch die Wirkung von Br₂-Zusätzen im H₂/UF₆-Gemisch untersucht. Wie der zeitliche Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y in Abb. 18 zeigt, übt Br₂ innerhalb des untersuchten Bereiches bis zu ca. 1000 ppm weder einen meßbaren Einfluß auf die normale radiolytische Stauberzeugung aus noch erzeugt es selber Staub.

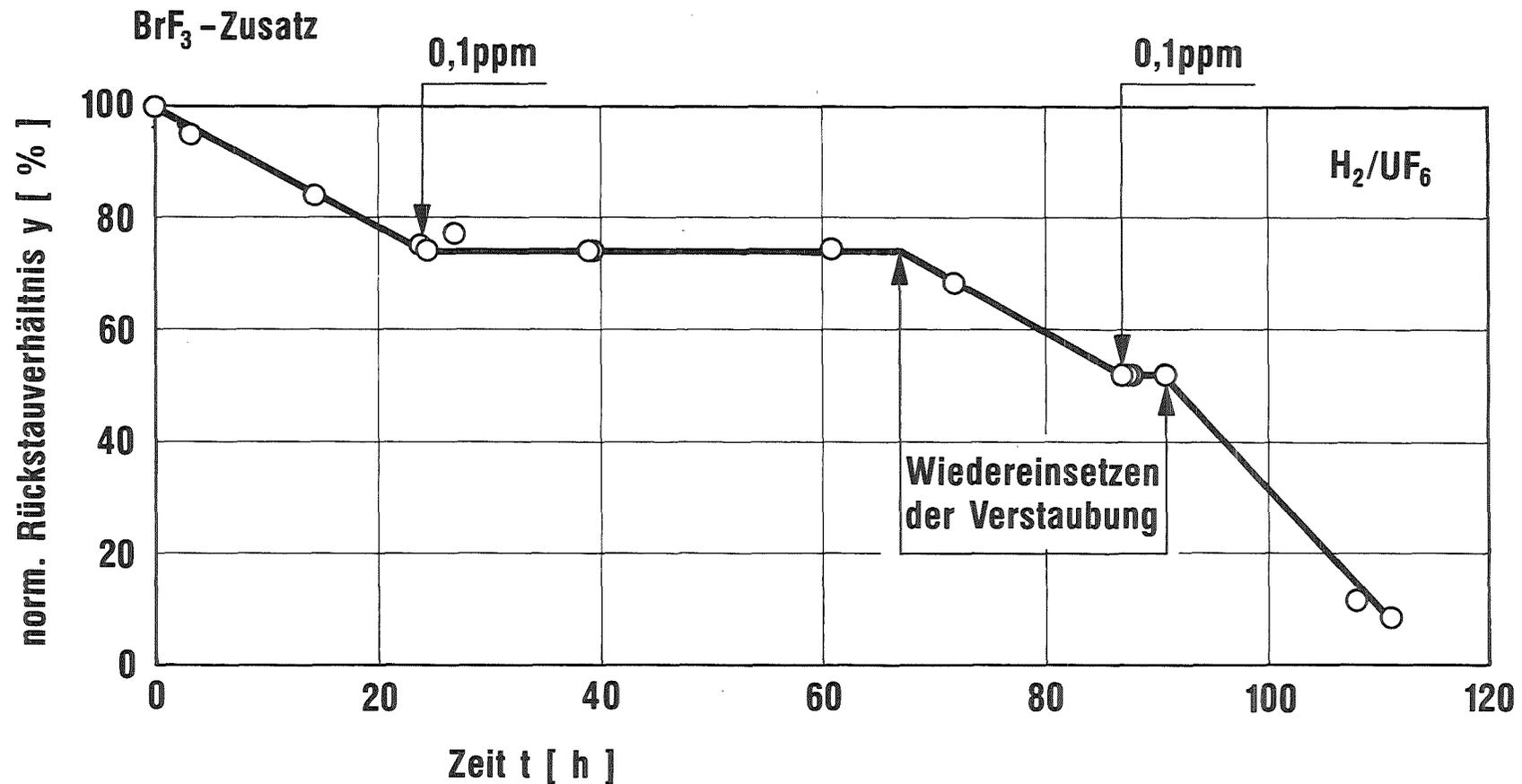


Abb. 16: Einfluß eines Zusatzes von 0,1 ppm Bromtrifluorid (BrF_3) im Verfahrensgas H_2/UF_6 auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Wie im Fall des He/UF_6 -Gemisches (Abb. 10) wird die radiolytisch bedingte Trennelementverstaubung zunächst vollständig verhindert, setzt aber nach einiger Zeit wieder ein. Ein nochmaliger Zusatz von 0,1 ppm BrF_3 hat nur noch eine wesentlich kurzfristige Wirkung.

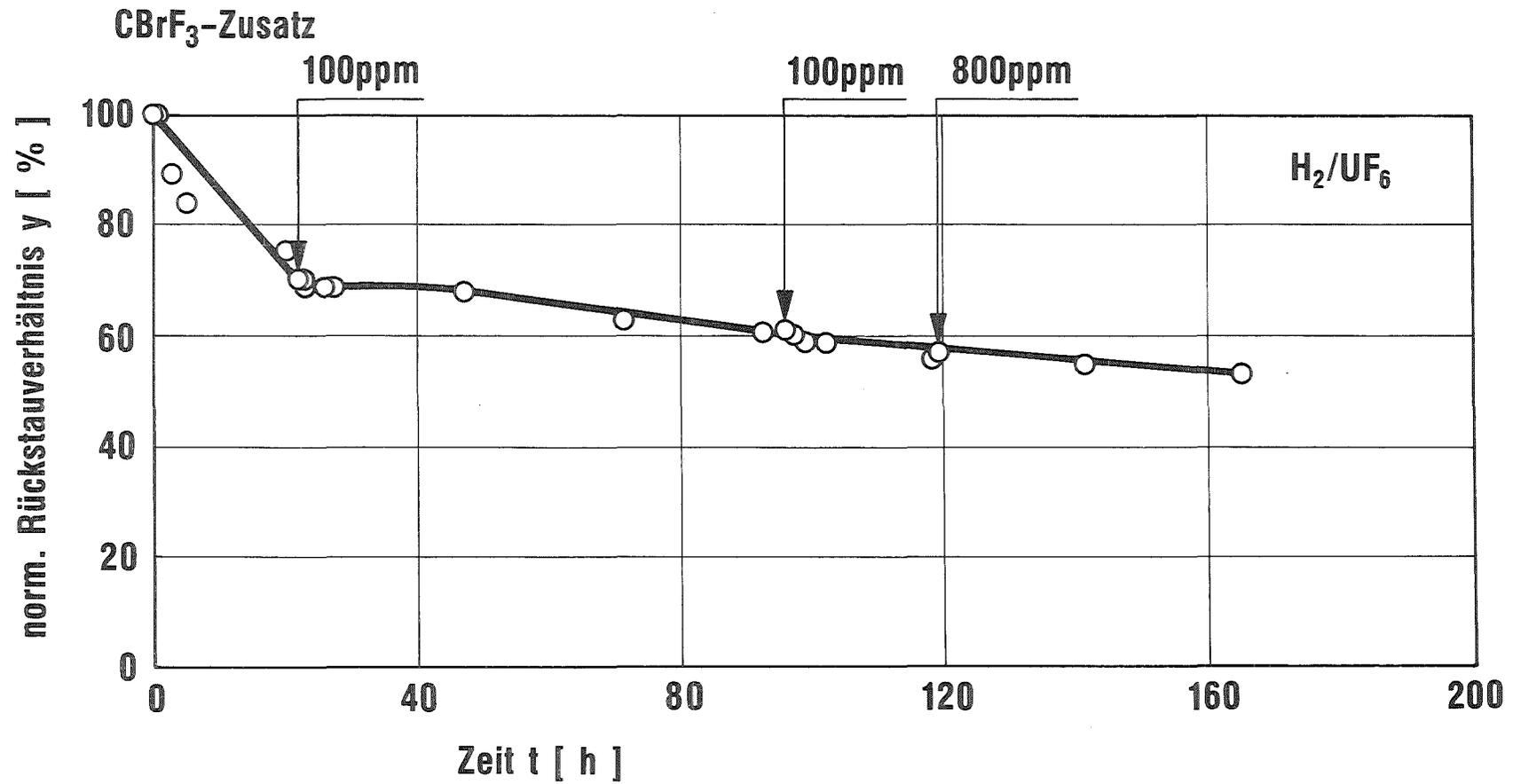


Abb. 17: Einfluß kleiner Zusätze von Bromtrifluormethan ($CBrF_3$) im Verfahrensgas H_2/UF_6 auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Aus der Abbildung geht hervor, daß die Zusätze die auf der radiolytischen UF_6 -Zersetzung beruhende Trennelementverstaubung stark vermindern.

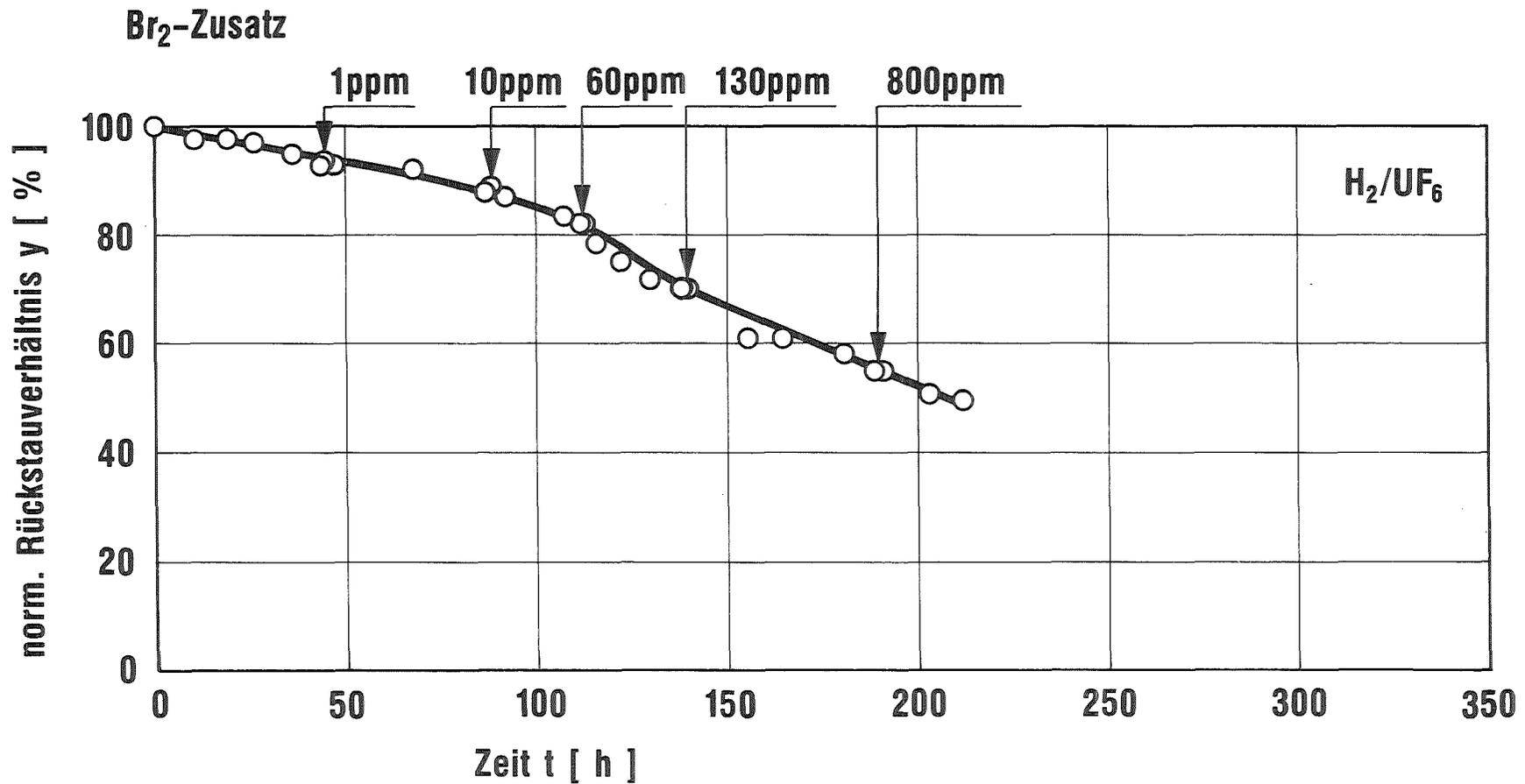


Abb. 18: Einfluß kleiner Zusätze von elementarem Brom (Br_2) im Verfahrensgas H_2/UF_6 auf den zeitlichen Verlauf des normierten Rückstauverhältnisses y . Aus der Abbildung geht hervor, daß Br_2 auch in relativ hoher Konzentration weder einen erkennbaren Einfluß auf die radiolytisch bedingte Trennelementverstaubung ausübt noch selber Staub erzeugt.

4. Reaktionsmechanismen

4.1 Mechanismus der staubverhindernden Wirkung im He/UF₆- bzw. H₂/UF₆-Gemisch

F₂ in He/UF₆

Bei der radiolytischen Eigenzersetzung des UF₆ können sich gemäß der Primärreaktion (1) die Radikale Uranpentafluorid (UF₅) und Fluor bilden:



Die UF₅-Primärteilchen dimerisieren gemäß (2), wobei eine Bindungsenergie von 167,4 kJ/mol frei wird /11/:



Mit Reaktion (2) beginnt der Übergang zum Festkörper. Durch Anlagerung weiterer UF₅-Teilchen entsteht letztlich β-UF₅. Festes UF₅ wird unter den gegebenen Bedingungen in der Kreislaufapparatur durch F₂ nicht mehr erkennbar auffluoriert. Die beobachtete fluorierende Wirkung muß demnach darauf beruhen, daß die radiolytisch gebildeten UF₅-Monomere mit elementarem Fluor gemäß (3) reagieren können /3, 12/:



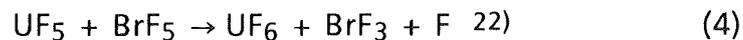
Für die betrachtete Kreislaufapparatur läßt sich eine quasistationäre UF₅-Monomerenkonzentration von etwa 10⁸ Teilchen pro cm³ abschätzen 21).

21) Aus /3/ geht hervor, daß unter den Bedingungen der Kreislaufapparatur nach 135 Sekunden die Konzentration der UF₅-Dimeren genauso groß ist wie die Konzentration der UF₅-Primärteilchen. Erst wenn Dimere in größerer Zahl vorliegen, beginnt die Bildung von stärker polymerisierten UF₅-Partikeln. Alle Agglomerationsprozesse wirken vermindern auf die Zahl der Monomeren. Ein plausibler Schätzwert für die Zeit, in der sich das Gleichgewicht zwischen Monomeren und agglomerierten Teilchen einstellen kann, liegt bei 100 Sekunden. Entsprechend der in /3/ angegebenen Bildungsrate von 1,5·10⁶ cm⁻³ s⁻¹ für UF₅-Monomere durch die Radiolyse ergibt sich nach 100 Sekunden eine Monomerenkonzentration von 1,5·10⁸ cm⁻³.

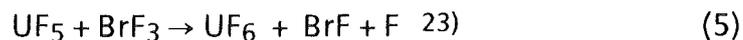
Aus dem in 3.1 beschriebenen Experiment läßt sich entnehmen, daß eine F₂-Konzentration zwischen 10 ppm und 100 ppm die Trennelementverstaubung verhindert. Das entspricht einer Fluorkonzentration von 3·10¹⁴ bis 3·10¹⁵ Molekülen pro cm³. Demnach überwiegt die Auffluorierung von UF₅ durch F₂ nach (3) gegenüber der Dimerenbildung nach (2). Der Fluorüberschuß beträgt dabei 6 bis 7 Größenordnungen im Verhältnis zu den UF₅-Monomeren.

BrF₅ in He/UF₆ bzw. H₂/UF₆

Im Vergleich zu F₂ kann beim BrF₅ eine etwa um den Faktor 100 kleinere Konzentration eine Freihaltung der Trennelemente von Radiolysestaub bewirken. Es gibt keine Hinweise dafür, daß bei den vorliegenden sehr kleinen Fluorierungsmittelkonzentrationen feste UF₆-Reduktionsprodukte wieder auffluoriert werden. Die Wirkungsweise von BrF₅ kann daher so erklärt werden, daß, wie beim F₂, der Angriff auf das bei der Primärreaktion (1) gebildete UF₅-Monomer stattfindet:



In dem Maße, wie BrF₃ nach (4) als Tochterprodukt gebildet wird, können UF₅-Monomere auch auffluoriert werden gemäß:



22) Bei der Reaktion zwischen UF₅ und BrF₅ ist ein instabiles Zwischenprodukt <BrF₄> denkbar, das in BrF₃ und ein F-Radikal zerfällt.

23) Analog zu 22) ist hier <BrF₂> als instabile Zwischenstufe vorstellbar, die in BrF und ein F-Radikal zerfällt.

Herrn Dr. E. Jacob, Fa. MAN-Neue Technologie, München, wird für die Mitteilungen über die Darstellung des BrF gedankt. In jüngsten Untersuchungen war es Dr. Jacob gelungen, BrF darzustellen und mit einem hochauflösenden FTIR-Spektralphotometer nachzuweisen.

BrF seinerseits sollte ebenfalls in der Lage sein, UF₅-Monomere aufzufluorieren:

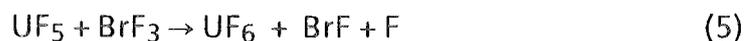


Wegen der niedrigen Konzentration der BrF₅-Folgeprodukte dürften die Reaktionen (5) und (6) ebenso wie die Reaktion mit den F-Atomen jedoch im allgemeinen im Vergleich zur Reaktion (4) von untergeordneter Bedeutung sein. Aus den Experimenten ist zu ersehen, daß bei einem BrF₅-Überschuß von 5 Größenordnungen gegenüber den UF₅-Monomeren die Auffluorierung die Dimerenbildung überwiegt.

Aus der Tatsache, daß ein BrF₅-Zusatz auch im H₂/UF₆-Gemisch die Trennelementverstaubung verhindert (s. Abb. 14), folgt, daß BrF₅ und H₂ unter den Bedingungen der Kreislaufapparatur nebeneinander existieren können. Selbst bei einer BrF₅-Konzentration von 1000 ppm kommt es bei einer Temperatur von ca. 100 °C, wie sie im Spiralverdichter herrscht, nicht zur spontanen Umsetzung (s. Abb. 15). Wegen der Möglichkeit der Beteiligung einer langsamen Reaktion zwischen BrF₅ und H₂ am Verbrauch des Fluorierungsmittels (Abb. 14), vgl. die Überlegungen am Ende des folgenden Abschnittes.

BrF₃ in He/UF₆ bzw. H₂/UF₆

BrF₃ wirkt in He/UF₆ und H₂/UF₆ in noch geringerer Konzentration als BrF₅ staubverhindernd. Die Auffluorierung erfolgt nach (5):



Im dem Maße, wie BrF gebildet wird, können weitere UF₅-Monomere auffluoriert werden:



Wegen der niedrigen Konzentration des BrF_3 -Folgeproduktes BrF dürfte der Beitrag von (6) jedoch wiederum gering sein.

Wie aus Abb. 10 hervorgeht, setzt beim He/UF_6 -Gemisch mit BrF_3 -Zusatz die Verstaubung des Trennelementes nach etwa 150 Stunden wieder ein. Da bei einer Bildungsrate der UF_5 -Radikale von $1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ /3/ in 150 Stunden 10^{12} UF_5 -Monomere pro cm^3 entstehen, werden in dieser Zeit ebensoviele BrF_3 -Molekeln verbraucht. Da 0,1 ppm unter den angewendeten Versuchsbedingungen etwa 10^{12} Molekeln pro cm^3 entsprechen, kann das Wiedereinsetzen der Verstaubung mit dem Verbrauch des BrF_3 aufgrund der Radiolyse erklärt werden.

Aus der **staubverhindernden** Wirkung des BrF_3 im H_2/UF_6 -Gemisch kann gefolgert werden, daß BrF_3 unter den Bedingungen der Kreislaufapparatur nicht spontan mit H_2 reagiert. Das deutlich frühere Wiedereinsetzen der Verstaubung im Fall des H_2/UF_6 -Gemisches (Abb. 16) im Vergleich zum He/UF_6 -Gemisch (Abb. 10) und die nur kurzfristige Wirkung eines zweiten BrF_3 -Zusatzes beim H_2/UF_6 -Gemisch (Abb. 16) sprechen jedoch dafür, daß BrF_3 im H_2/UF_6 -Gemisch, außer durch Reaktion mit radiolytisch gebildetem UF_5 , auch durch eine langsame Reaktion mit Wasserstoff verbraucht werden kann, wobei möglicherweise zusätzlich Staub entsteht (vgl. Abschnitt 4.2).

Es ist damit zu rechnen, daß auch beim BrF_5 -Zusatz zum He/UF_6 -Gemisch nach längerer Zeit ein Verbrauch des Fluorierungsmittels aufgrund der Radiolyse des UF_6 eintritt, so daß mit einem Wiedereinsetzen der Verstaubung auch in diesem Fall zu rechnen ist (Fortsetzung von Abb. 9). Das relativ frühe Wiedereinsetzen der Verstaubung beim BrF_5 -Zusatz zum H_2/UF_6 -Gemisch (Abb. 14) deutet auf einen zusätzlichen Verbrauch des BrF_5 durch eine langsame Reaktion mit Wasserstoff hin.

CBrF_3 in He/UF_6 bzw. H_2/UF_6

Wie aus Abb. 11 für He/UF_6 bzw. Abb. 17 für H_2/UF_6 hervorgeht, verhindern bzw. vermindern CBrF_3 -Zusätze die radiolytische Stauberzeugung. Da CBrF_3 mit F_2 leicht die bezüglich der Staubverhinderung hochwirksamen Verbindungen BrF_3 bzw. BrF_5 bildet, muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die **staubverhindernde** Wirkung des CBrF_3 auf entsprechenden Verunreinigungen beruht. Für die praktische Anwendung des aus CBrF_3 und

F₂ bestehenden Reinigungsgemisches ist entscheidend, daß keine Anzeichen für eine katalytische Umsetzung des H₂/UF₆-Gemisches durch CBrF₃ zu beobachten sind.

4.2 Mechanismus der stauberzeugenden Wirkung von F₂ im H₂/UF₆-Gemisch

Die beim Zusatz von ca. 100 ppm F₂ zum H₂/UF₆-Gemisch zu beobachtende rasch ablaufende, verstärkte Trennelementverstaubung kann auf eine Zersetzung des UF₆ durch entstehende H-Atome gemäß (7) zurückgeführt werden /8,9/:



H-Atome können bei der Reaktion zwischen Fluor und Wasserstoff erzeugt werden /13/:



Das gleichzeitig gebildete F-Radikal kann in einer Folgereaktion zur weiteren H-Atom-Bildung beitragen /14/:



Die Reaktion zwischen H-Atomen und Fluormolekülen dürfte wegen der niedrigen F₂-Konzentration in den beschriebenen Experimenten unbedeutend sein. Demnach beruht die verstärkte Trennelementverstaubung beim Zusatz von F₂ zu H₂/UF₆-Gemischen darauf, daß F₂ und H₂ unter den Bedingungen in der Kreislaufapparatur nicht koexistent sind.

Aus der zugesetzten F₂-Menge in der Kreislaufapparatur (100 ppm F₂ entsprechen dort 100 mbar·l oder 4,5 mMol F₂) können 9 mMol H-Atome erzeugt werden, die dann 9 mMol UF₅ (entsprechend 3 g) bilden können. Dieser maximal mögliche UF₆-Umsatz entspricht 0,6 % des UF₆-Inventars von ca. 540 g.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß das bei den Reaktionen zwischen UF_5 und BrF_5 (4) bzw. UF_5 und BrF_3 (5) gebildete atomare Fluor über die Reaktionen (9) und (7) zur Stauberzeugung und damit zum Verbrauch des BrF_5 bzw. BrF_3 beiträgt. Damit dürfte sich insbesondere die zeitliche Abnahme der BrF_3 -Wirkung in Abb. 16 erklären lassen.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die Tatsache, daß die untersuchten Zusatzstoffe nicht nur im He/UF₆-Gemisch, sondern teilweise auch im H₂/UF₆-Gemisch die radiolytische Stauberzeugung zumindest vorübergehend verhindern, läßt die Frage nach dem Wert solcher Zusatzstoffe für die praktische Staubbekämpfung bei der Urananreicherung aufkommen. Dabei hat man zu bedenken, daß die Stauberzeugung durch Radiolyse in technischen Trenndüsenanlagen im allgemeinen eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu anderen **stauberzeugenden** Prozessen spielt. Als solche kommen vor allem die Reduktion des UF₆ an heißen Anlageteilen und die Reaktion des UF₆ mit eindringenden Feuchtigkeitsspuren in Frage. Im ersten Fall ist, wie bei der Radiolyse, mit der Bildung niederwertiger Uranfluoride zu rechnen, doch entstehen diese durch eine anders verlaufende Reaktion. Im zweiten Fall werden Oxidfluoride gebildet, also andere Reaktionsprodukte. Die Frage nach der Eignung der untersuchten Zusatzstoffe zur praktischen Staubbekämpfung in technischen Trenndüsenanlagen muß daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit offen bleiben.

Für die Beurteilung der Gefahr einer Zersetzung des H₂/UF₆-Gemisches in technischen Trenndüsenanlagen durch eventuell nach einer Reinigung mit CBrF₃/F₂-Gemisch in der Anlage verbliebene Reste des Fluorierungsgemisches oder seiner Folgeprodukte ist entscheidend, daß alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zusätze im Fall einer Reaktion mit H₂ **verbraucht** werden, d. h. keine unbeschränkte katalytische Umsetzung des H₂/UF₆-Gemisches bewirken können. Der bei der Umsetzung der Reste mit UF₆ gegebenenfalls in kleinen Mengen entstehende Staub kann ohne Gefahr für die Trennelemente von den ihnen vorgeschalteten Filtern aufgenommen werden.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ E.W. Becker, W. Bier, W. Ehrfeld, K. Schubert, R. Schütte, D. Seidel:
Uranium Enrichment by the Separation Nozzle Process.
Naturwissenschaften **63**, S. 407-411 (1976).
- E.W. Becker:
Separation Nozzle, in "Uranium Enrichment",
Hrsg. S. Villani: Topics in Applied Physics, Vol. 35, S. 245-268, Springer-
Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).
- /2/ E.W. Becker, R. Einhaus, M. Lermontov:
Separation Nozzle Process for U-235-Enrichment
Nuclear Europe **9**, S. 17-19 (1982).
- E.W. Becker, W. Bier, P. Bley, W. Ehrfeld, K. Schubert, D. Seidel:
Developing Double Deflection Systems for Advanced Nozzle Enrichment.
Nuclear Engineering International, **28**, S. 33-37 (1983).
- /3/ E.W. Becker, W. Bier, P. Hagmann, F. Mikosch:
Bedeutung der radiolytischen Selbstzersetzung von Uranhexafluorid
bei der Anreicherung von Uran-235 nach dem Trenndüsenverfahren.
KfK-Bericht 3332, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1982).
P. Hagmann, Dissertation Universität Karlsruhe (1982).
- /4/ W. Ehrfeld, U. Ehrfeld:
Anreicherung von U-235
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, URAN, Ergänzungs-
band A2, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980).

- /5/ M. Adelhelm, W. Bacher, F.S. Becker, H. Gerster, E.-G. Höhn, E. Jacob:
Development of New Methods for the Reduction of UF₆.
7th European Symposium on Fluorine Chemistry in Venice (1980).
Journal of Fluorine Chemistry **16**, S. 586 (1980).
- /6/ R. Lynn Farrar, Jr.:
Safe Handling of Chlorine Trifluoride and the Chemistry of the
Chlorine Oxides and Oxidfluorides.
Report No. K-1416 (1960), Union Carbide Nuclear Company, Oak Ridge
Gaseous Diffusion Plant, Tennessee, USA.
- L.-M. Vincent, J. Gillaudeau:
Le Trifluorure de Chlore.
Rapport CEA No. 2360 (1963), Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.
- /7/ W. Bacher, E.W. Becker, W. Bier, A. Maner:
Auffluorierung von UF₆-Zersetzungsprodukten mit einem gasför-
migen Gemisch aus Bromtrifluormethan und Fluor.
KfK-Bericht 3613, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1983).
A. Maner: Dissertation, Universität Karlsruhe (1983).
- W. Bacher, E.W. Becker, W. Bier, E. Jacob, A. Maner:
Fluorination of Solid UF₆-Decomposition Products by Gaseous Mixtures
of CBrF₃ and F₂.
8th European Symposium on Fluorine Chemistry in Jerusalem (1983).
Journal of Fluorine Chemistry **23**, S. 463 (1983).
- /8/ K.L. Kompa, J.H. Parker, G.C. Pimentel:
UF₆-H₂ Hydrogen Fluoride Chemical Laser: Operation and Chemistry.
Journal of Chemical Physics **49**, S. 4257-4264 (1968).
- /9/ A. Andreoni, R. Cubeddu, S. De Silvestri, F. Zaraga:
Near-UV Photodissociation of Gaseous UF₆ in the Presence of H₂.
Chemical Physics Letters **69**, S. 161-163 (1980).

- /10/ J.M. Hamilton, Jr.:
The Organic Fluorchemicals Industry
in: Advances in Fluorine Chemistry, Volume 3, S. 117-180, Butterworths, London (1963).
- /11/ P.D. Kleinschmidt, D.L. Hildenbrand:
Thermodynamics of the Dimerization of Gaseous UF_5 .
Journal of Chemical Physics 71, S. 196-201 (1979).
- /12/ F.S. Becker:
Beitrag zur Klärung der Zukunftsaussichten der Laserisotopentrennung beim Uran.
Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching bei München, MPQ-44. Dissertation Universität München (1981).
- /13/ I. Hinz, H. Keller-Rudek, P. Kuhn, H. List, P. Marlet, S. Ruprecht, J. Wagner:
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, FLUORINE, Supplement Volume 2, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980).
- /14/ R. Foon, M. Kaufmann:
Kinetics of Gaseous Fluorine Reactions
in: Progress in Reaction Kinetics, Volume 8. Pergamon Press, Oxford, England (1975).