

REAKTION VON GELÖSTEM URAN(VI)-FLUORID MIT FESTEN ALKALIFLUORIDEN

V. RAK und P. HORÁČEK

Institut für Kernforschung, Prag-Řež

Eingegangen am 29. Dezember 1971

Es wurde der Zeitverlauf des Uran(VI)-fluoridumsetzungsgrades aus seinen gesättigten Lösungen in Perfluordimethylcyclohexan (PDC) mit festen Alkalifluoriden bei 23, 30, 40, 50 und 60°C gemessen. Es wurde festgestellt, daß sich unter diesen Bedingungen Cäsiumfluorid als wirkungsvollstes Sorbens erweist.

Zwecks Uranenddekontamination im Fluoridverfahren zur Verarbeitung von ausgebrannten Kernbrennstoffen wurden bisher zwei Verfahren, das Destillations- und Sorptionsverfahren, vorgeschlagen. Das Destillationsreinigungsverfahren¹⁻⁵ wurde einerseits für bei der Fluorisierung mit Hilfe interhalogener Reagentien zur Geltung kommende Systeme, also für Lösungen von UF_6 und von Fluoriden einiger Spaltprodukte im Medium von BrF_3-BrF_5 oder von ClF_3-HF , andererseits für weit kompliziertere, durch direkte Einwirkung von elementarem Fluor auf bestrahlten Kernbrennstoff entstandene Gemische von Fluoriden des Urans, Plutoniums und einiger Spaltprodukte ausgearbeitet.

Auf Grund von Laboratoriumstesten⁶ wurde eine Sorptions-Desorptionsmethode zur Trennung des UF_6 und einiger flüchtiger Fluoride der Spaltprodukte an festem Natriumfluorid vorgeschlagen. Diese Methode eignet sich, da sie für die Verarbeitung kleinerer Quanten gereinigten Materials geeignet ist, für hoch angereichertes Uran am besten. Wie beim Suchen einer Methode zur Entfernung von UF_6 aus einem inerten Gasstrom festgestellt wurde, kann es mit Hilfe von perfluororganischen Lösungsmitteln sehr wirksam ausgewaschen werden⁷⁻⁹. Unsere vor kurzem durchgeführten Messungen der UF_6 -, MoF_6 - und WF_6 -Löslichkeit¹⁰⁻¹² zeigten, daß diese drei Hexafluoride in diesem Medium zufolge ihres Verhaltens dem Idealzustand sich nähernde echte Molekularlösungen bilden¹², aus denen das gelöste Fluorid entweder durch Destillation oder Sorption isoliert werden könnte. Es war der Zweck dieser Arbeit, die Optimalbedingungen und den für die UF_6 -Isolierung aus der Lösung geeigneten Sorbenten zu finden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten mit flüchtigen Schwermetallfluoriden und ihren Lösungen in perfluororganischen Lösungsmitteln müssen in vollkommen trockener Atmosphäre durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde eine gutdichtende Handschuhbox auf 60°C erhitzt. In die Box wurde 2 Stunden unter ständigem Erhitzen trockener, aus dem Dewarschen Gefäß entwickelter Stickstoff eingeleitet, dessen Überschuß abgesaugt wurde. Dann wurde das auf diese Weise getrocknete Handschuhschränkchen auf die gewählte Temperatur temperiert und die Stickstoffzufuhr und -ableitung wurden so reguliert, daß sein Innenraum einem mäßigen, das Eindringen der Außenatmosphäre verhindernden Druck ausgesetzt war. Die in einem dichten Teflon-Container eingeschlossene Uran(VI)-vorratsfluoridlösung wurde im trockenen Arbeitsschrank aufbewahrt.

Die Reagenzgläser mit den gewogenen Proben von feingepulvertem Alkalifluorid wurden stets vor der Zugabe der Uran(VI)-fluoridlösung mit Fluor bei 100–120°C im vakuumdichten Monell-Ofen 2 Stunden passiviert. Nach Abschöpfen des Fluors und Erhöhen der Temperatur auf 250–300°C wurde der Ofeninhalt 2–3 Stunden evakuiert (10^{-3} Torr). Die UF_6 -Lösung von bekannter Konzentration wurde dann in einer solchen Menge zugegeben, daß sich die Zahl der UF_6 -Mole und des Alkalifluorids ungefähr im Verhältnis 2 : 1 vorfand. Bei der gewählten Temperatur und nach einer bestimmten Zeit reagierte das gelöste Uran(VI)-fluorid unter dauerndem Rühren des Reaktionsgemisches mit dem Sorbens. Aus der Abnahme der Konzentration des vanadatometrisch bestimmten¹³ Uran(VI)-fluorids in der Lösung wurde die Zusammensetzung des entstandenen Komplexes berechnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nach zehnstündiger Reaktion des gelösten Uran(VI)-fluorids (gesättigte Lösung bei 25°C) mit Alkalifluoriden bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 1) wurden die isolierten festen Komplexe durch zwanzigstündiges Trocknen bei 50–60°C im reinen Fluorstrom von der okkludierten organischen Phase befreit. In den so vorbereiteten Proben wurde dann nach ihrer Überführung in die wäßrige Lösung das Uran vanadatometrisch bestimmt. In allen Komplexen war der Urangehalt für die entsprechende Temperatur gleich den Grenzwerten der Experimentalkurven (Abb. 1). Eine Ausnahme bildete die Lithiumfluoridprobe, in der lediglich Spuren von vierwertigem Uran gefunden wurden. Es kann also vorausgesetzt werden, daß kleine am LiF sorbierte

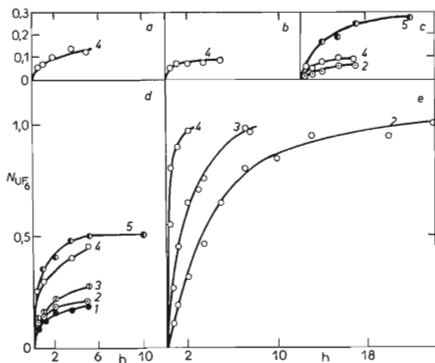


ABB. 1

Zeitabhängigkeit des Grades der Umsetzung von gelöstem UF_6 mit Alkalifluoriden
 a LiF, b KF, c RbF, d NaF, e CsF; bei °C: 1 23°, 2 30°, 3 40°, 4 50° und 5 60°C.

Uranmengen (Abb. 1a) lediglich durch physikalische Kräfte gebunden sind, und zwar in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von Peka^{14,15}, nach denen Lithiumfluorid keine Tendenz zur Bildung irgendwelcher Verbindungen mit Uran(VI)-fluorid aufweist. Zum Unterschied von durch Reaktion des gasförmigen Uran(VI)-fluorids mit pulverförmigem Alkalifluorid hergestellten kompakten Komplexen¹⁴, zeigten die von uns präparierten, feinpulverigen Komplexe die gleiche Konsistenz, wie das als Ausgangsreagens gewählte Alkalifluorid. Die Ursache dessen ist einerseits in der hohen Reaktionstemperatur, andererseits im stark exothermen Charakter der Sorption des gasförmigen UF₆ am Alkalifluorid zu erblicken, welches das Zusammenbacken des entstandenen Komplexes verursacht. Damit wird auch die Diffusion weiterer gasförmiger Moleküle zu den Innenschichten des Sorbens verlangsamt, so daß der gleiche Umsetzungsgrad, beispielsweise des gasförmigen UF₆ mit NaF, nach ungefähr doppelter Zeitdauer¹⁴ bei mehr als 100°C höher liegender Temperatur als bei der Sorption aus der Lösung erreicht wird (Abb. 1d).

Wiewohl die Reaktionsbedingungen der Uran(VI)-fluoridsorption aus seinen Lösungen in PDC günstig für das Entstehen stöchiometrischer Komplexe (Na₂UF₈, CsUF₇) sind, gelang es uns nicht, die analogen Verbindungen mit Kalium- oder Rubidiumfluorid herzustellen. Der durch Reaktion des gasförmigen Uran(VI)-fluorids mit festem Kaliumfluorid bei über 120°C liegenden Temperaturen hergestellte¹⁴ Komplex K₂UF₈ unterschied sich markant bei seiner thermischen Zersetzung¹⁵ und der Austauschreaktion des F¹⁸ zwischen UF₆ und KF (siehe¹⁶) vom analogen Natriumkomplex. Der niedrige Grad der Umsetzung des Kalium- und Rubidiumfluorids mit Uran(VI)-fluorid im Medium eines perfluororganischen Lösungsmittels scheint mit der Ansicht von Sheft¹⁶ hinsichtlich der Nichtreaktivität des KF – und vielleicht auch des RbF – gegenüber UF₆ übereinzustimmen.

Zum Vergleich der von uns hergestellten Komplexe mit den auf trockenem Weg entstehenden wurde der Mechanismus ihrer thermischen Zersetzung mittels der TGA- und DTA-Methode überprüft. Beim Komplex Na₂UF₈ wurden eine zweistufige Zersetzung, (A) und (B),



festgestellt, die mit der von Peka und Vachuška¹⁵ beschriebenen in Übereinstimmung steht. Bei der Zersetzung des Komplexes CsUF₇ zeigte die DTA-Kurve bei Temperaturen bis 620°C nichteinmal ein Anzeichen hinsichtlich des Freiwerdens von gasförmigem UF₆. Es kann also gesagt werden, daß die auf nassem Weg hergestellten Verbindungen mit den auf trockenem Weg entstehenden identisch sind.

SCHLUSSFOLGERUNG

Auf Grund der erzielten Ergebnisse erweist sich das eventuell in Betracht kommende Verfahren zur Reinigung des Uran(VI)-fluorids durch seine Sorption an festen Fluoriden im flüssigen Medium trotz höherer Reaktionsgeschwindigkeit und mäßigerer Reaktionsbedingungen nicht vorteilhafter als die alte „trockene“ Methode. Dieser Prozeß würde nämlich die Einführung weiterer, ziemlich schwieriger Operationen, wie Lösen der flüchtigen Fluoride, Waschen der entstandenen Komplexe, Erhöhung des Volumens der aktiven Abfallprodukte u. ä. im wasserfreien Medium erfordern, wobei diese Operationen ziemlich große Ansprüche an die Distanzsteuerung der Apparatur stellen würden. Erfolgversprechend könnte vielleicht die Verwendung von Sorbenten sein, die mit den kovalenten Metallfluoriden, z. B. Teflon, Aluminiumoxid u. ä. chemisch nicht reagieren. Der beschriebene Reaktionsmechanismus ist jedoch für die verhältnismäßig schnelle und ziemlich leichte Herstellung der stöchiometrischen Komplexe von löslichen, flüchtigen Schwermetallfluoriden mit einigen festen Fluoriden sehr vorteilhaft.

LITERATUR

1. Mecham W. J., Liimatainen R. C., Kessie R. W., Seefeldt W. B.: Chem. Eng. Progr. 53, 72-F (1957).
2. Page W. R., Raseman C. J., Goodman E. I., Sarlett C. H.: USAEC Report BNL-174 (1952).
3. Gustison R. A.: Reactor Sci. Technol. 4, 65 (1954).
4. Mears W. H., Townend R. T., Broodley R. D., Turissini A. D., Stahl R. F.: Ind. Eng. Chem. 50, 1771 (1958).
5. Ruch W. C., Peterson D. A., Gaskill E. A., Tepp H. G.: Chem. Eng. Progr., Symp. Series 56, 28 (1960).
6. Cathers G. I., Jolley R. L., Moncrief E. C.: Nucl. Sci. Eng. 13, 391 (1962).
7. Smiley S. H.: *Progress in Nuclear Energy*, Series IV., Vol. 4, S. 191. Pergamon Press, London 1961.
8. Breesee J. C., Larson P. R.: Ind. Eng. Chem. 49, 1348 (1957).
9. Smiley S. H., Brater D. C., Littlefield C. C., Pashley J. H.: Ind. Eng. Chem. 51, 191 (1959).
10. Rak V., Petržíla V.: diese Zeitschrift 33, 3374 (1968).
11. Rak V.: Symposium RVHP, Karlovy Vary, Sammelheft, S. 421 (1968).
12. Rak V., Kaclík M.: Nichtpublizierte Ergebnisse.
13. Markov V. K., Vernyj E. A., Vinogradov A. V., Elinson C. V., Klygin A. E., Moiseev I. V.: *Uran, Metody jego Opredelenija*. Atomizdat, Moskau 1960.
14. Peka I., diese Zeitschrift 31, 4245 (1966).
15. Peka I., Vachuška J.: diese Zeitschrift 32, 426 (1967).
16. Sheft J., Hyman H. M., Adams R. M., Katz J. J.: J. Am. Chem. Soc. 83, 291 (1961).

Übersetzt von K. Grundfest.