

Die Reduktion von Ammoniumpolyuranat zu Urandioxid

Von

Ljubo Golič und Drago Kolar

Aus dem Nuklearinstitut „Jozef Stefan“, Ljubljana

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 1. März 1967)

Es werden die Resultate des isothermen Zerfalles und der Reduktion von standardisiertem Ammoniumpolyuranat im Bereich von 285 bis 463° C (in Wasserstoff) wiedergegeben. Der Zerfall zu UO_3 wurde schon bei einer Temp. unter 290° C festgestellt, diese Phase blieb jedoch darauf stabil bis 320° C. Zwischen 320° C und 380° C verläuft die Reduktion zu U_3O_8 , über 380° C aber zu UO_2 . Die Aktivierungsenergien bei der Reduktion von UO_3 zu U_3O_8 und von U_3O_8 zu UO_2 wurden berechnet, und zwar 32,2 kcal/g-mol und 41,7 kcal/g-mol. Die Ergebnisse können mit den Literaturangaben für die Reduktion der einzelnen Phasen UO_3 und U_3O_8 verglichen werden. Die beobachteten Unterschiede weisen auf den Einfluß der Aktivität der Präparate hin.

The isothermal decomposition and reduction of ammonium polyuranate (*ADU*) was investigated in the temperature interval 285—463° C in hydrogen. The formation of UO_3 was noticed below 290° C and this product was stable up to 320° C. U_3O_8 was stable from this temperature on up to 380° C, where the reduction to UO_2 was observed. The activation energies 32,2 Kcal/mole and 41.7 Kcal/mole were calculated for the reduction of UO_3 to U_3O_8 and for the reduction of U_3O_8 to UO_2 , respectively. The results are comparable with the published data on reduction of separate phases UO_3 and U_3O_8 . Some differences noticed show the influence of the activities of the products.

Bei der Herstellung von Urandioxid „Ceramic Grade“ geht man zu-
meist von Ammoniumpolyuranat (*ADU*) aus. Die Eigenschaften von
 UO_2 -Präparaten, insbesondere die spezifische Oberfläche und deshalb
mittelbar auch die Sinterungsfähigkeit, sind stark von der Herstellungsart

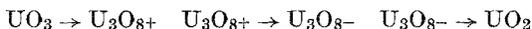
des *ADU* und seiner Zersetzung sowie Reduktion abhängig¹. Viele Autoren zeigten, daß sich *ADU* bei etwa 300° C zu UO_3 zersetzt. Das geschieht sowohl in Oxydations- als auch in Reduktionsatmosphäre. In der Reduktionsatmosphäre wird dann UO_3 über U_3O_8 zu UO_2 reduziert.

Trotz vieler Untersuchungen auf diesem Gebiet stimmen zahlreiche Resultate nicht überein. Die Zersetzungstemperaturen von *ADU*, die von verschiedenen Autoren berichtet werden, liegen im breiten Intervall von 260° bis 450° C^{2, 3, 4}. Auch der Reduktionsmechanismus von UO_3 zu UO_2 ist nicht endgültig aufgeklärt. *De Marco* und *Mendel*⁵ untersuchten die Reduktion von amorphem UO_3 mit hoher spezif. Oberfläche (26 m²/g) bei 300 bis 400° C und stellten einen zweistufigen Reaktionsverlauf fest:



Für die beiden Reaktionen wurde die Aktivierungsenergie mit 27 bzw. 39 kcal/g-mol berechnet. *Dell* und *Wheeler*⁶ untersuchten die Reduktion von inaktivem $\gamma\text{-UO}_3$ mit der spezif. Oberfläche 0,07 bis 0,15 m²/g. Diese Autoren bestimmten die Aktivierungsenergie für die Reduktion von UO_3 bei 500 bis 600° C mit 28 ± 2 kcal/g-mol, für die Reduktion von U_3O_8 im gleichen Temperaturbereich jedoch mit 31 ± 2 kcal/g-mol.

Notz und *Mendel*⁷ untersuchten ebenso die Reduktion von $\gamma\text{-UO}_3$ mit der spezif. Oberfläche 3,4 und 2,6 m²/g. Sie führen an, daß die Reduktion in drei Stufen verläuft:



Für die erste und dritte Stufe geben sie eine Aktivierungsenergie von 25,2 und 30,6 kcal/g-mol an. *Kuhlman*⁸ und *Orrich*⁹ behaupten, daß UO_3 zu UO_2 in einer Stufe reduziert wird. *Kuhlman* führt auch an, daß sich die Aktivierungsenergien für die Reduktion von UO_3 und U_3O_8 kaum unterscheiden (ca. 35 kcal/g-mol).

Der Zweck unserer Arbeit war, die Zersetzungs- bzw. Reduktionstemperaturen der einzelnen Verbindungen bei der Zersetzung von *ADU* (in Wasserstoff) festzustellen und die Reaktionskinetik mit bekannten Daten zu vergleichen.

¹ L. C. Watson, Fuel Elements Conference, Paris 1957, USAEC Report TID 7546/2, S. 384.

² C. D. Harrington und A. E. Ruehle, Uranium Production Technology, S. 50. Van Nostrand: New York, 1959.

³ N. P. Galkin, A. A. Majorov, U. D. Verjatın, B. N. Sudarikov, N. S. Nikolajev, Ju. D. Šiškov und A. B. Krutikov, Himija i tehnologija ftoristih soedinenii urana, S. 87. Gosatomizdat: Moskva, 1961.

⁴ P. Margotın und R. Durand, Energie Nucléaire, **3**, 406 (1961).

⁵ R. E. De Marco und M. G. Mendel, J. Physic. Chem. **64**, 132 (1960).

⁶ R. M. Dell und V. J. Wheeler, Trans. Farad. Soc. **58**, 1590 (1962).

⁷ K. J. Notz und M. G. Mendel, J. Inorg. Nucl. Chem. **14**, 55 (1960).

⁸ C. W. Kuhlman, USAEC Report, MCW-215 (1945).

⁹ N. C. Orrich, USAEC Report, K-1081 (1953).

Experimenteller Teil

ADU wurde nach der standardisierten Methode¹ bereitet. Die spezif. Oberfläche, gemessen nach der B.E.T.-Methode, betrug $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Produkt

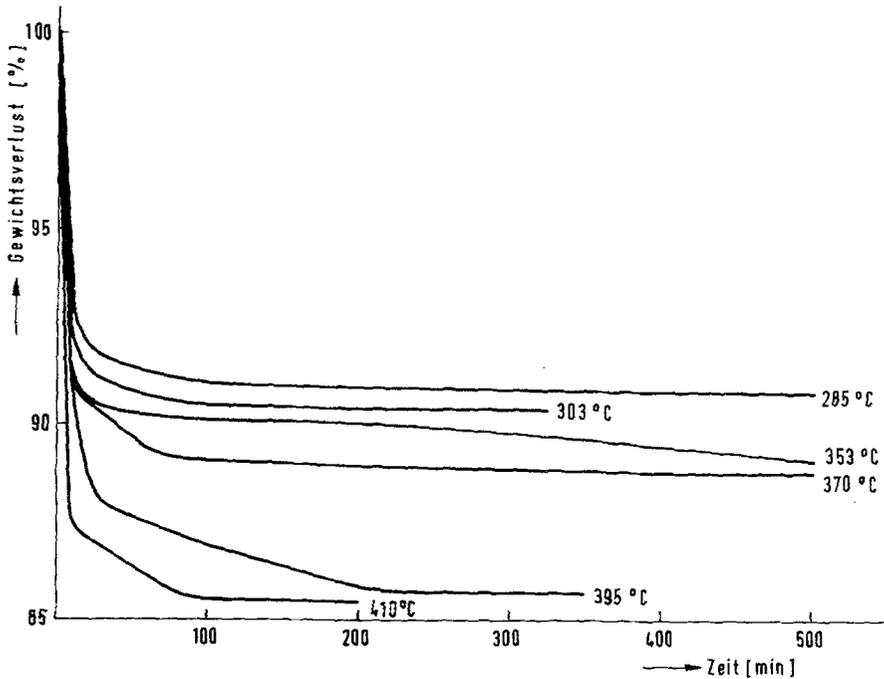


Abb. 1. Zersetzungsisothermen des *ADU* in Wasserstoff

war polydispers, 65% der Teilchen waren kleiner als $0,1 \mu$. Die Dispersionsanalyse ergab das nachstehende Resultat:

kleiner als $0,05 \mu$	38%
$0,05-0,1 \mu$	27%
$0,1-0,2 \mu$	24%
$0,2-0,3 \mu$	9%
über $0,3 \mu$	2%

Die Zersetzung von *ADU* verfolgten wir mit einer Thermowaage System Eyraud, Modell B 60. Die Einwaage der Probe betrug 500 mg. Die Probe wurde im gereinigten Wasserstoffstrom 50 ml/min erhitzt. Die Erwärmung des Ofens wurde so eingerichtet, daß man die Reaktionstemperatur in den Grenzen $\pm 2^\circ \text{C}$ halten konnte. Bei der isothermen Messung wurde der erhitzte Ofen auf die Probe aufgeschoben. Das Thermoelement war im Kontakt mit der Probe. Bei den dynamischen Messungen betrug die Aufheizgeschwindigkeit $5^\circ/\text{min}$.

Ergebnisse und Diskussion

Die typischen Kurven über die Gewichtsänderungen bei der Reduktion von *ADU* im Temperaturintervall 285 bis 410° C zeigt Abb. 1. Aus den experimentellen Werten wurden auch die Reduktionskurven UO_3 zu UO_2 im Intervall 358° bis 463° C berechnet, was aus Abb. 2 ersichtlich ist. Diese

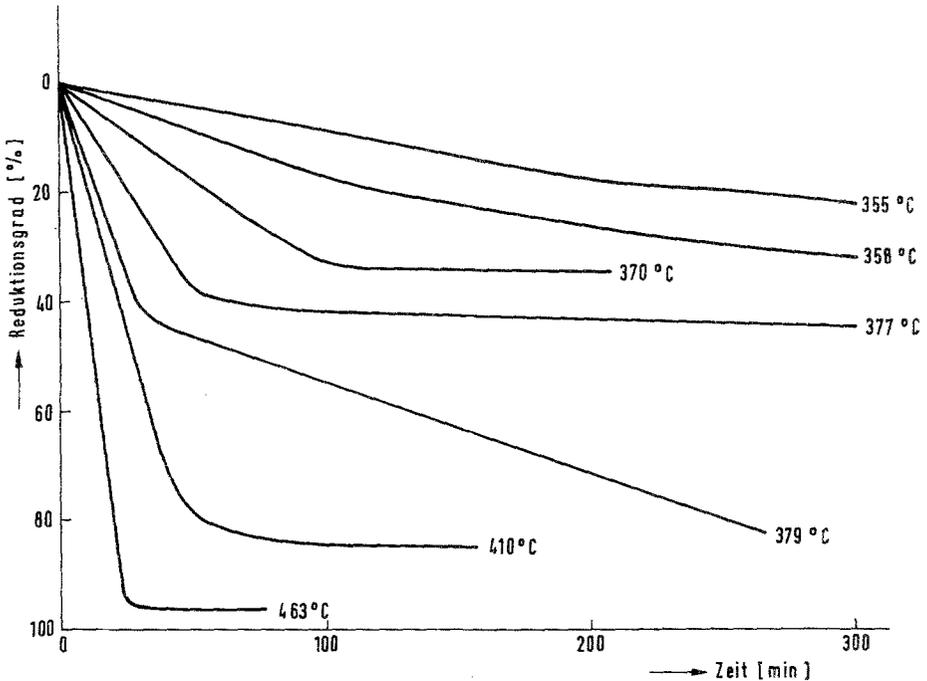
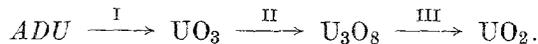


Abb. 2. Reduktionsisothermen des UO_3 in Wasserstoff

Abbildungen zeigen, dass die Reaktion in drei aufeinanderfolgenden Stufen verläuft, und zwar:



Die Messungsergebnisse werden in Tab. 1 zusammengefasst, aus der auch die Zusammensetzung der Endprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ersichtlich ist.

Aus dieser Tabelle folgt, dass das Zersetzungsprodukt des *ADU* (in Wasserstoff) bis zu etwa 325° C UO_3 ist (Reaktion I). Dieses Produkt entsteht schon bei 286° C, vielleicht auch schon vorher. Sobald die Temperatur 325° C übersteigt, wird die Reaktion II ausgelöst, das heißt, es kommt zur Reduktion von UO_3 zu U_3O_8 . Dieses Produkt trat schon bei etwa

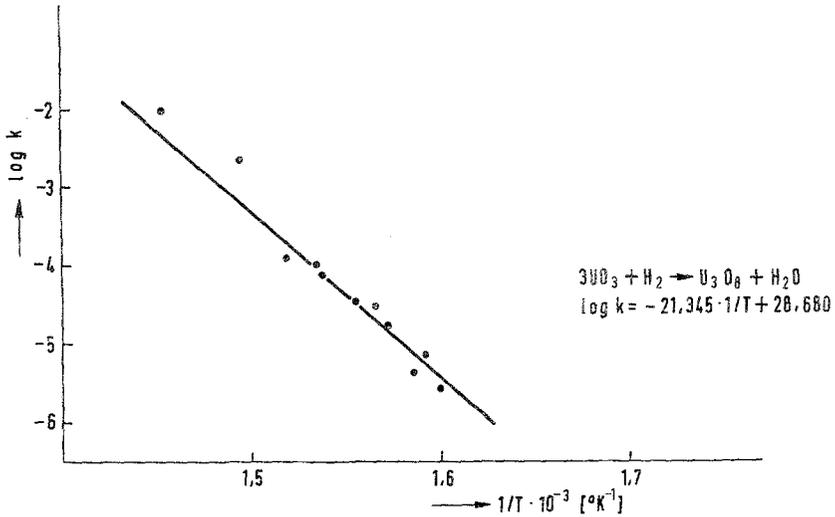
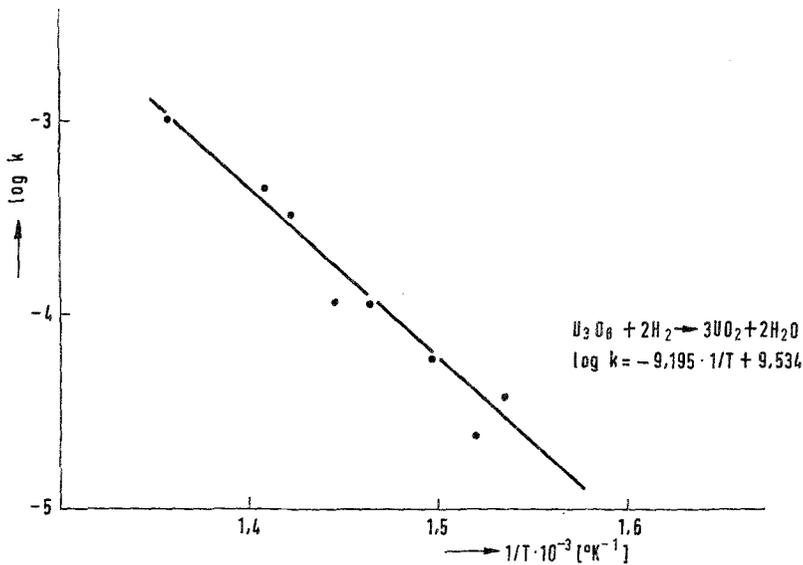
330° C in Erscheinung. Die Reaktion III, das ist die Reduktion von U_3O_8 , konstatierten wir erstmals bei 380° C. Die Zusammensetzung des Produktes erreicht zwar nicht den stöchiometrischen Wert $UO_{2,00}$, kommt ihm aber sehr nahe. Eine kleine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung kann verschiedenen Gründen, unter anderen dem langsamen Reduktionsverlauf, zugeschrieben werden.

Tabelle 1

Temp., °C	Verhältnis O/U	Zeit bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz (min)
285	3,17	3810
288	3,16	420
303	3,13	360
323	3,12	120
330	2,64	2440
348	2,72	1170 *
353	2,70	1980
355	2,72	800
358	2,68	720
363	2,66	440
366	2,66	430
370	2,58	620
377	2,62	480
379	2,11	500
385	2,15	622
395	2,12	390
410	2,17	100
410	2,14	130
415	2,23	100
430	2,05	70
437	2,06	74
463	2,00	38

* Die Reaktion kam nicht zum Stillstand.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Nukleation und das Kristallwachstum keine die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Faktoren sind. Das folgt auch aus der Linearität der Reduktionskurven (Abb. 2). Die Reaktionskinetik wurde auf Grund einer linearen Gleichung analysiert. Wahrscheinlich würde eine Gleichung, welche die Phasengrenzverschiebung bzw. die Näherung, daß die Partikeln Kugeln sind, berücksichtigt, besser entsprechen. Doch handelt es sich dabei um geringe Unterschiede. Mit der Anwendung der linearen Gleichung erzielten wir schon befriedigende Ergebnisse über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der

Abb. 3. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der UO_3 -Reduktion von der TemperaturAbb. 4. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der U_3O_8 -Reduktion von der Temperatur

Temperatur, wodurch die Berechnung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius ermöglicht wurde (Abb. 3 und 4). Für die Reduktion von UO_3 zu U_3O_8 wurde der Wert 32,2 kcal/g-mol für die Reduktion U_3O_8 zu UO_2 jedoch 41,7 kcal/g-mol, erhalten.

Das letztere Ergebnis ist dem Wert nach dem von *De Marco* und *Mendel*⁵ sehr nahe, die von hochaktiven UO_3 ausgegangen sind, und ist beträchtlich höher als der Wert, von dem *Dell* und *Wheeler*⁶ für ein unaktives U_3O_8 berichten. Auch die Aktivierungsenergie für die erste Reduktionsphase (UO_3 zu U_3O_8) ist etwas höher als aus dem Bericht der erwähnten Autoren folgt. Doch ist der Unterschied nicht so groß, daß man daraus Schlüsse ziehen könnte.

Fräulein *Lada Drinovec* danken wir für ihre Mitarbeit bei der Ausführung der Messungen.