

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 117663

Int. Cl. C 22 b 3/14 Kl. 40c-3/14

Patentsøknad nr. 168.728 Inngitt 23.VI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 8.IX 1969

Prioritet begjært fra: 11.X-66 USA,
nr. 586.610

United States Atomic Energy Commission,
Germantown, Maryland, USA.

Oppfinner: Roger Dale Piper,
Des Peres, Mo., USA.

Fullmektig: Dr. ing. K.O. Berg.

Fremgangsmåte for elektrolytisk reduksjon av
uranhexafluorid til metallisk uran.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for elektrolytisk reduksjon av uranhexafluorid til uranmetall.

Naturlig uran raffineres fra uranmalm som inneholder kun ca. 0,7% U^{235} , hvilken er den i naturen forekommende spaltbare uran-isotop. For at uran skal kunne anvendes i de fleste termiske kjernereaktorer, må gehalten av U^{235} økes. Det vanlige er å øke gehalten av U^{235} ved gassdiffusjon. For at uranet skal kunne gjennomgå denne gassdiffusjonsprosess, må det først omdannes til en gass. Dette gjøres ved å la uranet reagere med en fluorgass.

117663

slik at uranet går over til uranhexafluorid eller UF_6 . I denne tilstand kan det gjennomgå gassdiffusjonsprosessen for økning av gehalten av U^{235} .

Efter at diffusjonsprosessen er avsluttet, foreligger uranet fortsatt i gassform som UF_6 og er således uegnet for anvendelse som brensel i en kjernereaktor eftersom kjernereaktorer for brensel i gassform hittil ikke er konstruert for praktisk bruk.

For å fremstille metallisk uran fra UF_6 kreves for tiden en ganske komplisert prosess som innbefatter flere trinn. Først må UF_6 med hydrogen omdannes til UF_4 , hvilket er et pulver samt HF som er en gass. Ved en ytterligere reduksjon av UF_4 til metallisk uran kreves en modifikasjon av en prosess som betegnes som bombereduksjon. I denne metode blandes et lite overskudd av magnesiumpulver med UF_4 -pulveret, og blandingen anbringes i en reaksjonsbeholder av stål, hvilken beholder er foret med MgF_2 -slag. Den eksotermiske reaksjonen settes i gang ved oppvarming av beholderen til $600 - 640^\circ\text{C}$. Uran er tyngre enn de øvrige reaksjonsprodukter og samler seg på bunnen av reaksjonsbeholderen som en "kake". For å sikre at uranet har en høy kvalitet og inneholder et minimum av forurensninger, må både foringen og det innførte materiale ha en meget høy kvalitet. Til og med da er det nødvendig å smelte uranet om igjen i vakuum for å fjerne gassforurensninger som f.eks. nitrogen, hydrogen, oksygen og fluorider, hvilke fremdeles forekommer i uranet.

Mellom hvert prosesstrinn må det ønskede produkt behandles og de ikke-ønskede biprodukt fjernes. For hvert trinn og for hver gang produktene håndteres øker de totale produksjonskostninger, og disse økes også på grunn av normale tap under denne behandling. En enkel måte for å senke prisen på uran vil det være å utarbeide en enkel prosess ved hvilken reduksjonen av UF_6 til metallisk uran kan gjennomføres ved et mindre antall arbeidstrinn.

Et forsøk på å utvikle en metode for reduksjon av UF_6 til metallisk uran i et arbeidstrinn er beskrevet i Industrial and Engine-

117663

ering Chemistry Process Design and Development 2, 117 - 121 (1963) av C. D. Scott. Ifølge denne metode sprøytes gassformig UF_6 inn i en reaktor som inneholder et overskudd av natrium-smelte. Reaksjonen mellom UF_6 og natrium er meget rask, og siden reaksjonen er meget signifikant i eller nær dysens spiss, er det meget vanskelig å tilveiebringe en fullgod avkjølning av dysen for å forhindre at den smelter eller korroderer. Et annet problem gjelder valg av materiale for reaksjonsbeholderen, hvilket materiale kan motstå temperaturen og reaksjonskomponentenes og reaksjonsproduktene korrosjonsevne. På grunn av disse problemer er det, etter hva som er kjent, ikke blitt gjort ytterligere forsøk med denne raffineringsmetode.

Et formål ved oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte for reduksjon av UF_6 til metallisk uran, hvilken fremgangsmåte omfatter kun et trinn.

Det oppnås ved en fremgangsmåte av ovennevnte type som kjenne- tegnes ved at man lar uranhexafluoridgass boble gjennom en grafittanode som er nedsenket i en smelteelektrolytt, bestående av urantetrafluorid, en jordalkalifluorid, samtidig som man leder likestrøm mellom nevnte anode og en grafittkatode, idet elektro- lytttemperaturen holdes over $1130^{\circ}C$ og fortrinnsvis under $1200^{\circ}C$, hvorved uran dannes på katoden.

Ved denne fremgangsmåte oppstår det ingen problemer hva angår reaksjonskomponentenes eller sluttproduktene forenelighet med det nevnte materiale. Ved denne fremgangsmåte foreligger det således ingen vanskeligheter med å finne et materiale for reaksjonskarret.

På den vedlagte tegning vises skjematisk et apparat for utøvelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvilken fremgangsmåte selvfølgelig ikke er begrenset til anvendelse av dette apparat, idet den kan utøves med et hvilket som helst egnet apparat.

Apparatet består av en sylindrisk kvartsbeholder 11, forsynt med et lokk 13. En grafittdigel 15 med et lokk 17 er plasert kon-

117663

sentrisk i kvartsbeholderen 11. Grafittdigelen 15 inneholder en elektrolytt 19 og virker som katode for den elektrolytiske reduksjon av UF_6 . En grafittanode 21 er plassert ovenfor den nevnte grafittdigel 15 og består av en tykk, rund, perforert, nedre plate 23 som er nedsenket i elektrolytten 19, to vertikale stötter 25, som er festet til den nedre platen, en horisontal krave 27 og en dobbel, vertikal hylse 29 som er festet til kraven 27 og er ført gjennom en åpning i lokket 13, hvilken hylse 29 er forbundet med stötten 25 via kraven 27. O-ringen 33 besørger gasstett forsegling mellom lokket 13 og hylsen 29. Hylsens 29 øvre ende er forbundet med en anodeforbindelse 35.

Et Monel-rör 39 er ført gjennom en gasstett propp 37 inn i hylsen 29. Monel-röret 39 er via en gassfelle 43 for UF_6 og en sideledning 45 ved sin øvre ende forbundet med en ledning 41 for argongass. Den nedre enden av röret 39 er ved 20 forbundet med grafitröret 47 som löper gjennom hylsen 29 og platen 23 og munner ut i et gassutlöp 49.

Som det fremgår av figuren, går en katode-tilslutning 51 gjennom kvartsbeholderen 11 til grafittdigelen 15. En isolator 53 som består av ildfast sten, er anordnet ovenpå grafittdigelen 15, og en induksjonsspole 55 er anordnet omkring kvartsbeholderen 11 for oppvarming av denne. Et gassinnlöpsrör 57 löper gjennom lokket 13 på samme måte som gassledningen 59, som dessuten löper gjennom isolatoren 53 og digellokket 17 til et nivå ovenfor elektrolytten 19.

Ved anvendelse av apparatet innføres først UF_6 i gassfellen 43 hvor gassen veies. Veilingen utföres for å bestemme den mengde UF_6 som omdannes og for derved lettere å kunne måle strömmen av gass inn i cellen. En UF_6 -strömningshastighet på 1 - 3 g/min. oppnås ved å oppvarme fellen til omtrent $50^{\circ}C$, som er en temperatur like under sublimasjonstemperaturen for UF_6 , hvilken er ca. $56^{\circ}C$. Samtidig blåses en bæregass gjennom fellen med en hastighet av omtrent 50 ml/min. Argongass anvendes i dette forsök, men en hvilken som helst indifferent gass skulle kunne anvendes med det samme resultat. UF_6 kan föres inn i cellen direkte,

117663

men dette vil innebære en vanskelig kontroll av UF_6 -strømmen.

På grunn av den korrosive reaksjonen mellom UF_6 og materialet i Monel-røret ved en temperatur over 800°C og på grunn av at UF_6 reagerer med grafitten til UF_4 kun ved en temperatur under 400°C , har det vist seg å være nødvendig å holde temperaturen i disse rør mellom nevnte temperaturer. I dette temperaturintervall har det vist seg at man ved å plasere forbindelsen 20 mellom de to rør på et sted der temperaturen er omtrent 500°C , ikke får noen korrosjon eller reaksjon i Monel-røret eller grafitrøret.

UF_6 ledes gjennom det nevnte Monel- og grafitrør og videre gjennom gassutløpet 49 fra hvilket den bobler gjennom elektrolytten 19. Ved å anvende en grafittanode med stor overflate og nedsenket i elektrolytten, er det mulig å oppnå den nødvendige kontakt mellom UF_6 -gassen, anoden og elektrolytten. Platen 23 er perforert for å øke overflatearealet. Grafittanoden er nødvendig for at karbon kan reagere med den frie fluor som dannes ved reduksjonsreaksjonen. Man har oppnådd de beste resultater med en anode som består av en grafittplate med diameter 20 cm og en tykkelse på 2.5 cm i forbindelse med en katode som består av en sylindrisk grafittdigel med diameter 27 cm.

Hvert jordalkalifluorid, som f.eks. bariumfluorid, kalsiumfluorid eller strontiumfluorid kan anvendes som elektrolytt. Lithiumfluorid kan innblandes i saltsmelten for å senke det resulterende smeltepunkt til et nivå under uranets smeltepunkt. En elektrolytt som består av en saltsmelte, f.eks. inneholdende ekvimolare mengder bariumfluorid og lithiumfluorid, har et smeltepunkt på ca. 950°C , hvilket ligger vesentlig lavere enn uranets smeltepunkt 1130°C .

Bortsett fra jordalkalifluorid og lithiumfluorid er det nødvendig med et visst kvantum UF_4 i elektrolytten for å unngå den såkalte anodeeffekt, som innebærer at den elektrolytiske strømmen avbrytes på grunn av at en isolerende film av ikke-ledende fluor-karbonforbindelse dannes på anodeoverflaten ved en nedbryt-

117663

ning av elektrolytten. I praksis har det vist seg at hvis elektrolytten inneholder 5 - 15% UF_4 , kan anodeeffekten reguleres. UF_4 -gehalten som må opprettholdes i elektrolytten, kan varieres ved å regulere tilførselen av UF_6 -gass. Dette skal forklares mer detaljert nedenfor i forbindelse med diskusjonen av teorien for den her beskrevne reduksjon. Generelt sett har det vist seg at man oppnår et tilfredsstillende resultat med en elektrolytt som består av 74% BaF_2 , 11% LiF og 15% UF_4 .

Den elektriske strømstyrke som er nødvendig for reduksjon av UF_6 , må holdes på et høyest mulig nivå under den styrke ved hvilken anodeeffekten inntreffer. Elektrolytten må inneholde en liten mengde UF_4 for å forhindre anodeeffekten, og det har vist seg at når det er mer UF_4 tilstede, kan en høyere katodestrømtetthet opprettholdes og at denne høyere strømtetthet gir et høyere strømutbytte. Alt for stor gehalt av UF_4 gir imidlertid et mindre strømutbytte. Generelt sett har det vist seg at når det i elektrolytten inngår 15% UF_4 , har man kunnet opprettholde en katodestrømtetthet av 0.39 amper/cm² ved en midlere spenning på 5 volt.

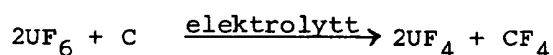
Strømutbyttet som er en funksjon av den produserte mengde metall, dividert med den mengde metall som teoretisk skulle reduseres av den elektrisitetsmengde som har strømmet gjennom cellen, er eksperimentelt bestemt til mellom 5 og 24%. Dette avhenger av, som ovenfor nevnte, katodestrømtettheten og UF_4 -gehalten, som må ligge over visse minima. For en celle som drives med en gitt strømstyrke kan strømutbyttet optimeres ved at man arbeider med en mengde av UF_4 i elektrolytten som er akkurat tilstrekkelig til å unngå anodeeffekten, hvilken mengde lett kan bestemmes av fagmannen. Ved slutten av en driftsperiode ble cellen avkjølt mens den ble holdt ved en spenning av 3 volt for å bringe den reversible reaksjon mellom metallet og elektrolytten til et minimum. En spylegass ble ledet inn gjennom ledningen 59, selv om dette ikke var strengt tatt nødvendig, for å bestemme reaksjonens effektivitet ved å fjerne eventuelt ikke omdannet UF_6 fra cellen til en CaSO_4 -felle i hvilken den oppsamlede mengde kunne veies. Spylegassen fjernet også eventuelt ikke-omdannet UF_6 -gass som

117663

muligens kunne være igjen i cellen og som kunne reagere med beholdermaterialet og dermed skade cellen. Selv om helium ble anvendt i laboratorie-cellen, kan selvfølgelig enhver indifferent gass anvendes med det samme gode resultat.

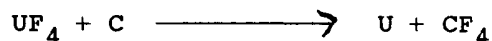
Temperaturen som er nødvendig for cellens drift, må være så høy at uranet smelter etter at det er blitt dannet, dvs. at temperaturen må ligge over 1130°C . Enhver temperatur over denne minimumstemperatur som er forenelig med apparatets beskaffenhet, gir et tilfredsstillende resultat. Generelt sett har det vist seg å være gunstig med temperaturer mellom 1130 og 1200°C .

Selv om det ikke er fullstendig klarlagt, antar man at UF_6 reduseres til UF_4 når den kommer i kontakt med anodegrafitten og elektrolytten. Det skjer derimot ingen reaksjon når UF_6 kommer i kontakt med grafitten alene.



Denne reaksjon skjer uavhengig av den reaksjon ved hvilken UF_4 ytterligere reduseres til metall. Ved en omsorgsfull regulering av innførelsen av UF_6 i cellen kan man på denne måte regulere mengden av UF_4 i elektrolytten og dermed forhindre at denne utarmes på UF_4 slik at anodeeffekten forhindres.

Den andre reaksjonen, nemlig



skjer uavhengig av den første reaksjonen, og rent uranmetall kan oppnås ved elektrolyse av UF_4 i elektrolytten uten tilsetning av UF_6 .

FORSÖK

Den på den vedlagte tegning viste cellen ble i løpet av 1 natt spylt med argon for å fjerne luft, og argonstrømmen ble opprettholdt under forsöket for å fjerne eventuelt ikke omdannet UF_6 .

117663

Cellen ble oppvarmet til 1160°C , og elektrolysen ble påbegynt med en strømstyrke på 450 A, og UF_6 -strømmen ble startet etter 50 minutter, hvorved man pr. minutt blåste 50 cm^2 bægass gjennom gassfellen som ble holdt på omkring 50°C . På denne måte fikk man en UF_6 -strøm på omtrent 2,5 g/min. gjennom elektrolytten hvis dybde var ca. 5 cm. Elektrolysen fortsatte i totalt 445 minutter med variasjoner i strømstyrken innen slike grenser at anodeeffekten kunne unngås. Ved forsøkets slutt var strømstyrken sunket til 320 A på grunn av at elektrolytten ble utarmet på UF_4 . Denne utarmning ble forårsaket av at uranmetall ble dannet raskere enn UF_6 ble tilført cellen.

Opprinnelig besto elektrolytten av 74% BaF_2 , 11% LiF og 15% UF_4 . Ved slutten av prosessen inneholdt elektrolytten det samme forhold mellom BaF_2 og LiF , men den inneholdt kun 6% UF_4 . Den totale tilførsel av UF_6 -gass utgjorde 950g, og den tilveiebragte, uranmetallmengde veide 1645 g.

Den tilsynelatende diskrepans mellom den i cellen innførte mengde UF_6 og den totalt tilveiebragte mengde uranmetall forklares ved at reaksjonen av UF_4 skjer uavhengig av UF_6 -reduksjonen. Strøm-utbyttet for hele reduksjonen viste seg å utgjøre 23%.

I den nedenfor anførte tabell er anført resultater fra to ytterligere forsøk gjennomført ved de samme betingelser. I intet tilfelle forekommer noen vesentlige tap med hensyn på UF_6 , og ingenting tydet på noen reaksjon mellom UF_6 og den foring som bestod av ildfast sten, eller andre materialer i cellen. Metallet var i alle tilfelle vel sammensmeltet med en eksepsjonell jevn flate på grenseflaten mellom metallet og saltet.

117663

TABELL

Alle forsök er blitt gjennomført ved 1160°C
 Elektrolytten besto av 74% BaF_2 , 11% LiF og 15% UF_4
 Alle betingelser var de samme som de som er angitt
 i det ovenfor nevnte forsök.

Anvendt mengde UF_6 , g	Gjennomsnittlig- strömstyrke målt i Ampere	Endelig UF_4 -ge- halt, vekt- prosent	Produsert metall, g	Strömut- bytte %
455	357	13	410	10
260	365	6 ^(a)	805	24

(a) Den opprinnelige UF_4 -gehalt var 13%.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for elektrolytisk reduksjon av uranhexafluorid til uranmetall, k a r a k t e r i s e r t v e d at man lar uranhexafluoridgass boble gjennom en grafittanode som er nedsenket i en smelteelektrolytt, bestående av urantetrafluorid^{og} en jordalkalifluorid, samtidig som man leder likeström mellom nevnte anode og en grafittkatode idet elektrolyttemperaturen holdes over 1130°C og fortrinnsvis under 1200°C , hvorved uran dannes på katoden.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det for senkning av elektrolyttens smelte-temperatur til en temperatur under smeltepunktet for uran anvendes litiumfluorid.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at som elektrolytt anvendes en blanding av UF_4 , fortrinnsvis 1 - 15%, og ekvimolare mengder litiumfluorid

117663

og jordalkalifluorid, fortrinnsvis BaF_2 .

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at som elektrolytt anvendes en blanding av
15% UF_4 , 74% BaF_2 og 11% LiF .

Anførte publikasjoner: -

117663

