
Octrooiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7602905**

Nederland

[19] NL

- [54] **Werkwijze voor het bereiden van uraniumisotopen.**
- [51] Int.Cl²: B01D59/00.
- [71] Aanvrager: Exxon Research and Engineering Company te Linden, New Jersey, Ver. St. v. Am.
- [74] Gem.: Dr. S. Rosenthal c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Bezuidenhoutseweg 105
's-Gravenhage.

-
- [21] Aanvraag Nr. 7602905.
- [22] Ingediend 19 maart 1976.
- [32] Voorrang vanaf 23 april 1975.
- [33] Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- [31] Nummer van de voorrangsaanvraag: 570877.
- [23] --
- [61] --
- [62] --

-
- [43] Ter inzage gelegd 26 oktober 1976.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

1968

Exxon Research and Engineering Company, Linden, New Jersey Verenigde Staten van Amerika.

Betr.: Werkwijze voor het scheiden van uraniumisotopen.

5 De uitvinding heeft betrekking op isotopenscheidingen waarin in een eerste trap IR-straling wordt benut voor het selectief aanslaan van een isotoop van een isotopenmengsel, waarna in een tweede trap het aangeslagen isotoop wordt omgezet in een vorm die uit het mengsel kan worden gewonnen. De uitvinding maakt gebruik van een chemische reactie van het selectief aangeslagen isotoop teneinde dit om te zetten in
10 een winbare vorm.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het scheiden van een materiaal in twee of meer delen, waarin in elk daarvan de verhouding van de isotopen van een gegeven element verschilt van de
15 verhouding van de isotopen van hetzelfde element in het genoemde materiaal. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het isotopisch selectief aanslaan van gasse UF_6 door infrarood fotonabsorptie gevolgd door selectieve reactie van het aangeslagen UF_6 met atomair chloor, broom of jodium teneinde een produkt te vormen
20 dat op bekende wijze kan worden gescheiden.

Teneinde de uitvinding nader toe te lichten is het van belang de stand van de techniek betreffende de fotochemische isotopenscheiding samen te vatten. Het Amerikaanse Octrooischrift 2.713.025 en het Britse Octrooischrift 1.237.474 zijn goede voorbeelden van werkwijzen voor de fotochemische scheiding van kwik isotopen. De eerste
25 eis voor een fotochemische isotopenscheiding is dat men zodanige voorwaarden vindt dat atomen- of moleculen van een isotoop van een gegeven element sterker licht absorberen dan de atomen of moleculen van een ander isotoop van het element. Kwik is een vluchtig metaal en vormt gemakkelijk een atoomdamp. Deze atomen absorberen ultra-violet
30 licht bij 2537 \AA . De absorptielijn van Hg^{202} wordt met ongeveer $0,01 \text{ \AA}$ verschoven ten opzichte van de absorptielijn van Hg^{200} . Aangezien de absorptielijnen bijzonder nauw zijn kan men door gebruik van licht in een kritisch nauw golflengtegebied hetzij Hg^{200} of Hg^{202} aanslaan.

35 De tweede eis voor een fotochemische isotopenscheiding is, dat die atomen of moleculen die door licht worden aangeslagen een bepaald

7602905

proces ondergaan dat de atomen of moleculen die niet zijn aangeslagen niet ondergaan of tenminste niet zo snel ondergaan. Een kwantum van 2537 \AA ultraviolet licht geeft een aanslagenergie het kwikatoom van $112,7 \text{ Kcal/mol}$ hetgeen door het atoom wordt geabsorbeerd. Het aantal kwikatomen dat bij kamertemperatuur tot dit energieniveau thermisch wordt aangeslagen is uitermate klein, vandaar dat de atomen die door licht zijn aangeslagen niet verdund worden door atomen aangeslagen door thermische middelen. Atomen met deze hoge aanslagenergie ondergaan gemakkelijk reacties met H_2O (zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift) of met O_2 , HCl of butadieen (zoals beschreven in de Britse octrooischrift) welke reacties bij kamertemperatuur voor niet aangeslagen kwik niet optreden.

Uranium is echter een zeer vuurvast metaal dat slechts kookt bij extreem hoge temperaturen. Aldus levert de toepassing van de vermelde werkwijze met uraniumatomen in plaats van kwik moeilijkheden op. De meest vluchtige vorm van uranium is UF_6 . U^{235}F_6 en U^{238}F_6 absorberen beide ultraviolet licht en doen dit nauwkeurig in dezelfde mate bij alle golflengten in het UV; vandaar dat de UV-excitatie van UF_6 niet aan de eerste eis van fotochemische isotopenscheiding voldoet. UF_6 zal echter infrarood licht absorberen in het gebied rond 626 cm^{-1} (de V_3 band) en 189 cm^{-1} (de V_4 band). Beide V_3 en V_4 -banden van U^{235}F_6 worden enigszins verschoven naar hogere energie met betrekking tot respectievelijk de V_3 - en V_4 -banden van U^{238}F_6 , maar de grootte van deze verschuivingen is klein vergeleken met de breedte van de banden; met andere woorden in infrarood absorptiespectra van U^{238}F_6 en U^{235}F_6 vallen niet nauwkeurig samen, maar zij overlappen bij alle golflengten zodat wanneer één isotoop licht absorbeert de andere dit eveneens in aanmerkelijke mate zal doen. Vandaar dat de infra roodexcitatie van UF_6 door absorptie van een enkel IR-photon een werkwijze is met beperkte isotopen selectiviteit.

De tweede eis voor de isotopenscheiding levert eveneens moeilijkheden op voor UF_6 . UF_6 moleculen die door IR licht zijn aangeslagen zijn niet verschillend van moleculen die thermisch tot hetzelfde energieniveau zijn aangeslagen. De meeste processen die de foto-aangeslagen moleculen ondergaan zullen tevens die moleculen die thermisch tot hetzelfde energieniveau zijn aangeslagen ondergaan. Deze verdunning

van de foto-aangeslagen moleculen met thermisch aangeslagen moleculen zal verder de isotopische scheidingsfaktor verminderen.

De uitvinding is een drietrapsworkwijze, waarbij de eerste trap er uit bestaat, dat de isotopisch te scheiden UF_6 -moleculen worden bestraald met een krachtige infrarood laser gedurende een tijdsperiode minder dan 10^{-3} sec. onder zodanige omstandigheden dat tenminste 0,1 % van de $U^{235}F_6$ of $U^{238}F_6$ moleculen die bestraald worden een energie absorberen van meer dan 2000 cm^{-2} . Dit kan worden uitgevoerd door toepassing van de workwijze van achtereenvolgende veelvoudige fotoabsorptie dat wil zeggen indien UF_6 wordt bestraald met een energiedichtheid groter dan 10^4 watt/cm² per cm kwikdruk van UF_6 in aanwezigheid van een tweede gas, waarbij dit tweede gas veeldruk van tenminste 5 x de deeldruk van UF_6 heeft, dat kan UF_6 achtereenvolgens worden aangeslagen vanaf de grondvibratie-toestand tot de eerste aangeslagen vibratietoestand tot de tweede aangeslagen vibratietoestand tot de derde aangeslagen vibratietoestand tot de vierde aangeslagen vibratietoestand enz.; waarbij de isotopische selectiviteit van elke excitatietrap wordt gesuperponeerd naarmate de achtereenvolgende excitatie toeneemt.

De tweede trap van de uitvinding is de reactie van het aangeslagen UF_6 met een gasvormige reactant teneinde een produkt te produceren dat in de derde trap volgens op zich zelf bekende wijze wordt gewonnen. De verhouding van de gasvormige reactant tot UF_6 moet tenminste 0,1 zijn. De totale tijdsduur waarin het UF_6 in contact staat met de gasvormige reactant, zowel voor als na bestraling door de IR laser, is minder dan 10^{-3} sec. Deze gasvormige reactant wordt gekozen uit de groep bestaande uit atomair chloor, broom en jodium.

De oorzaken voor de voornoemde eisen en de voorkeur voor atomair chloor, broom en jodium zijn complex en hangen samen met het probleem, van de thermische verdunning. Als boven aangegeven zullen UF_6 -moleculen die in een isotopisch selectieve wijze door de IR-laser worden aangeslagen verdund worden met UF_6 moleculen die thermisch tot dezelfde energieniveau's zijn aangeslagen. Het is voorschroft van de uitvinding dat deze ongewenste verdunningswerking minimaal wordt gemaakt door het snel aanslaan van een significante fraktie (meer dan 0,1 %) van hetzij $U^{235}F_6$ of $U^{238}F_6$. Wanneer eenmaal de foto-aangeslagen UF_6 moleculen zijn gevormd zullen zij door reactie met atomair chloor,

broom of jodium worden verwijderd en zullen zij door de-exitatieprocessen worden verwijderd. De thermisch aangeslagen UF_6 -moleculen zullen tevens door reactie en de excitatie worden verwijderd maar nieuwe thermische aangeslagen UF_6 moleculen zullen continu uit de niet-aangeslagen UF_6 moleculen worden gevormd. Aldus zal na bestraling door de IR-laser de verhouding van foto-aangeslagen UF_6 moleculen tot thermisch aangeslagen UF_6 moleculen voortdurend afnemen en zal het ongewenste verdunningseffekt voortdurend toenemen. Onder de meeste omstandigheden zal de levensduur van het foto-aangeslagen UF_6 10^{-3} sec. of minder zijn en het is het voorschrift van de uitvinding dat zowel de bestralingstijd als de contacttijd minder dan 10^{-3} sec. zijn teneinde het verdunningseffekt minimaal te maken.

Aangezien deze zeer beperkte tijdsduur beschikbaar is voor de reactie tussen het foto-aangeslagen UF_6 en de gasvormige reactant is het noodzakelijk dat de gasvormige reactant in aanzienlijke overmaat ten opzichte van het foto-aangeslagen UF_6 aanwezig is teneinde een aanvaardbare doelmatige winning van het laatste te bereiken. Vandaar dat de uitvinding voorschrijft dat de verhouding van de gasvormige reactant tot totaal UF_6 tenminste 0,1 moet zijn.

Het gebruik van atomair chloor, broom of jodium als de reactant waarmee het foto-aangeslagen UF_6 in reactie treedt, biedt om drie redenen voordelen. Eerst is er het algemene voordeel van atomaire ten opzichte van moleculaire reactanten. Het is bekend, dat wanneer een molecuul met aangeslagen vibratie botst met een niet-aangeslagen molecuul de aanslagenergie overgedragen kan worden waarbij het eerste molecuul niet-aangeslagen en het laatste molecuul aangeslagen wordt.

Deze werkwijze wordt de V-V overdracht genoemd en kan een uitzonderlijk doeltreffende werkwijze zijn. Indien men zou proberen het foto-aangeslagen UF_6 met de moleculaire reactant in reactie te brengen, zou de V-V overdracht resulteren in een snel verlies van het foto-aangeslagen UF_6 . Het gebruik van atomaire reactanten die geen V-V overdracht kunnen ondergaan vermijdt dit gevaar.

In de tweede plaats hebben binnen de groep van atomaire reactanten chloor, broom en jodium het voordeel, dat zij gemakkelijk in situ door fotolyse, pyrolyse en andere bekende methoden kunnen worden verkregen.

7602905

In de derde plaats is bekend, dat chloor, broom en jodium een snelle recombinitie ondergaan onder vorming van moleculaire halogenen. Aldus zijn zij zelf sequestrerende reactanten, dat wil zeggen zij kunnen in overmaat ten opzichte van de hoeveelheid die met het foto-aangeslagen UF_6 zal reageren worden gebruikt en de niet gebruikte overmaat zal met zich zelf reageren onder vorming van de betrekkelijk inerte moleculaire halogenen. Door geschikte aanpassing van de reactie-omstandigheden, kunnen de vorming en de praktische verwijdering van atomair chloor, broom of jodium binnen de vereiste kontakttijd van 10^{-3} sec. worden bereikt.

Uit de voornoemde beschrijving valt duidelijk de uitvinding te onderscheiden van de stand van de techniek. Het Amerikaanse octrooi-schrift 3.443.087 beschrijft de scheiding van $U^{235}F_6$ uit $U^{238}F_6$ door selectief een van hen aan te slaan met een infrarood laser, waarna de aangeslagen moleculen met ultra-violet licht worden geïoniseerd en die ionen worden gewonnen door middel van elektrische en/of magnetische velden of chemische reacties. In een overzicht getiteld "Photochemical Isotope Separation As Applied To Uranium" (Union Carbide Co. Nuclear Division, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, 15 maart 1972 K-L-3054, Revisie 1, bladzijde 29), bespreken Farrar en Smith het voornoemde Octrooi schrift en geven een ongunstig commentaar betreffende de praktische mogelijkheden van de voorgestelde tweede fotoionisatiestap. Als een alternatief stellen zij fotodissociatie voor.

Het Britse Octrooi schrift 1.284.620, en de Duitse Octrooi-schriften 1.959767 en 2150232 leren het gebruik van infraroodstraling teneinde moleculen selectief aan te slaan die daarna chemisch worden omgezet, welke omzetting voor de nietaangeslagen moleculen langzamer verloopt. Er wordt slechts één voorbeeld van een dergelijke reactie gegeven, namelijk de thermische ontleding van $U(BH_4)_4$.

In al de voornoemde literatuurplaatsen is de energie die aan de moleculen bij de fotoexcitatiegroep wordt medegegeven gelijk aan die van één IR-photon, dat voor UF_6 minder is dan het aanslaan van tenminste 2000 cm^{-1} volgens de uitvinding. Geen van de voornoemde literatuurplaatsen leren, tonen of suggereren het voorstel van het aanslaan van een aanzienlijke fractie van hetzij $U^{235}F_6$ of $U^{238}F_6$ en het daardoor verminderen van de thermische verdunning noch tonen, leren of suggereren zij de

5 behoefte aan een zeer korte bestralingstijd en een zeer korte kon-
tacttijd, evenmin als de noodzaak overmaat gasvormige reactant toe
te passen teneinde het fotoaangeslagen UF_6 doeltreffend te winnen,
waarbij evenmin de voordelen van het gebruik van atomair chloor,
broom of jodium als de gasvormige reactant worden aangegeven.

Uraniemerts met een natuurlijke isotopenverdeling wordt omgezet
in UF_6 damp door de op zich zelf bekende methoden. Dit UF_6 wordt in
aanraking gebracht met atomair jodium of met een atomair jodium-inert
gasmengsel in het fotolytische cel en wordt bestraald met een infrarood
10 laser bij een IR frequentie van $625-645\text{ cm}^{-1}$ of $189-204\text{ cm}^{-1}$ bij
een energiedichtheid van tenminste 10^4 watt per cm^2 per cm kwik
van UF_6 bij een energiedichtheid van 10^{-3} tot 10^{-3} joules per cm^2 .
gedurende een bestralingstijd van 10^{-10} tot 5×10^{-5} seconden, waarbij het
atomaire jodium een deeldruk heeft van 0,1 - 100 x de deeldruk
15 van het UF_6 , welk inert gas een deeldruk heeft groot genoeg dat de som
van de deeldruk van het inerte gas en van het atomair jodium 5 -
10.000 x de deeldruk van het UF_6 is, waarbij het in aanraking brengen
wordt uitgevoerd bij een temperatuur minder dan 600°K , de tijd geduren-
de welke UF_6 in aanraking is met het atomair jodium bij deze temperatuur
20 minder is dan 10^{-3} en de deeldruk van UF_6 10^{-4} -100 mm kwik is. Onder
de bovengenoemde omstandigheden vindt de reactie van UF_6 en I plaats
met isotopische selectiviteit en kan het reactieproduct op zich zelf
bekende wijze worden gewonnen. De fotolytische cel kan in bedrijf worden
gesteld als hetzij een ladingsgewijze of continue reactor. In het eerste
25 geval wordt het gasmengsel in de reaktor onderworpen aan voldoende
laser pulsen teneinde de gewenste mate van omzetting van UF_6 te produ-
ceren, waarna het niet omgezette UF_6 dat arm is aan U^{235} en het produkt
van het selectief aan geslagen isotoop en de gasvormige reactant die
verrijkt is aan U^{235} op op zich zelf bekende wijze worden gewonnen.
30 Wanneer een grotere mate van verrijking gewenst is, dan kan op op
zich zelf bekende wijze het reactieproduct worden omgezet in UF_6 en de
werkwijze van de uitvinding worden herhaald. Op soortgelijke wijze kan
een verdere verarming indien het niet-omgezet UF_6 niet tot de gewenste
mate is verarmd, worden bereikt door de werkwijze van de uitvinding te
35 her-halen. De technieken van getrapte isotopenscheiding teneinde de

7602905

gewenste niveau's van verrijking van het produkt en verarming in het bodemprodukt te bereiken zijn bekend. Wanneer eenmaal het gewenste verrijkningsniveau is bereikt, kan het produkt worden omgezet in kernbrandstofstaven volgens op zich zelf bekende methoden.

7602905

CONCLUSIES.

=====

- 5
1. Werkwijze voor het scheiden van isotopen van uranium toegepast op gasvormige moleculen van UF_6 met het kenmerk dat deze bestaat uit het onderwerpen van UF_6 aan IR straling bij een voorafbepaalde golflengte of reeks van golflengten onder zodanige omstandigheden dat tenminste 0,1 % van hezij de $U^{235}F_6$ - moleculen of de $U^{238}F_6$ moleculen een energie var meer dan 2000 cm^{-1} absorberen, welke excitatie wordt uitgevoerd in minder dan 10^{-3} seconden, waarna het aangesl
- 10 UF_6 in reactie wordt gebracht met een gasvormige reactant gekozen uit atomair chloor, broom en jodium, welke reactant aanwezig is in tenminste een 0,1 molverhouding tot UF_6 en de kontakttijd tussen het UF_6 en de genoemde ractant minder is dan 10^{-3} sec, waarna het reactie-
produkt van het niet-omgezette UF_6 wordt gescheiden.
- 15 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gasvormige reactant atomair chloor is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gasvormige reactant atomair broom is.
- 20 4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gasvormige reactant atomair jodium is.

7602905