

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

✓ CS8312013
193 808

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 03 77
(21) PV 1892-77

(51) Int. Cl.⁷ C 01 G 43/02

(40) Zveřejněno 28 02 79
(45) Vydáno 01 01 82

(75)

Autor vynálezu BARAN VÁCLAV ing., CSc., PRAHA

MOLTAŠOVÁ JANA ing., CSc., PRAHA

(54) Způsob přeměny fluoridu uranového na poloprodukt pro výrobu kysličníku uranu s recyklem nebo využitím cenných látek

1

Vynález se týká způsobu přeměny fluoridu uranového na poloprodukt, z něž lze připravit požadovaný kysličník uranu, s výhodou kysličník uraničitý pro výrobu jaderného paliva ve tvaru kuliček nebo tablet, s využitím nebo recyklováním cenných látek a s kontrolovaným zneškodněním případných odpadů.

Přeměna fluoridu uranového na kysličník uraničitý je jednou z důležitých operací jaderného palivového cyklu, protože průmyslové obohacování uranu jeho izotopem ^{235}U se provádí výhradně ve formě fluoridu uranového. Přitom tablety z nízkoobohaceného (kolem 3 % ^{235}U) kysličníku uraničitého jsou palivem pro nejrozšířenější, lehkovodní reaktory, představující nyní asi 90 % z celkového instalovaného výkonu jaderných elektráren, kterýžto údaj podle prognóz neklesne do konce století o více než asi 10 %, ale i to při absolutním růstu výkonu z uvedeného typu reaktorů. V uvedeném období se čeká kromě toho určitý relativní i absolutní růst výkonu jednak rychlých reaktorů se smíšeným palivem na bázi $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, a to ve formě tablet i kuliček, jednak vysokoteplotních plynem chlazených reaktorů, označovaných zkratkou HTGR, s teplotou výstupního plynu asi 800 °C, a jejich zdokonalené varianty reaktorů s velmi vysokou teplotou, tzv. VHTR, s teplotami výstupního plynu alespoň 950 °C. V obou posledně jmenovaných případech se uplatní palivo ve formě kuliček, povlečené vrstevami uhlíku a jeho sloučenin. Principiální přínos uvedených reaktorů chlazených plynem je v možnosti záměny parogenerátorů plynovými turbínami, což je výhodné energeticky i investičně, reaktory s velmi vysokou teplotou navíc představují nový primární zdroj energie s vý-

193 808

hodnými možnostmi uplatnění v metalurgii, chemické technologii a dálkovém přenosu energie. Pokud jde o stupeň obohacení uranu, plynem chlazené reaktory vyžadují hlubšího obohacení asi na 10 % při aplikaci uran-plutoniového cyklu, nebo vysokého obohacení 93 % při aplikaci cyklu uran-thoriového.

Avšak i pro palivo rychlých reaktorů, nevyžadující během výroby přeměny obohaceného fluoridu uranového, protože pro ně je štěpným izotopem ^{239}Pu místo ^{235}U , existuje možnost aplikace konverze fluoridu uranového na palivový kysličník, a to tehdy, bude-li směsné uran-plutoniové palivo po vyhoření přepracováno metodou těkavých fluoridů, vedoucí nakonec po oddělení štěpných produktů právě k fluoridům uranu a plutonia, tedy UF_6 a PuF_6 , které je opět nutno konvertovat na kysličník.

Jak patrně, z hlediska konečného kysličnickového produktu konverze fluoridu uranového je třeba počítat s přípravou tablet i kuliček, s obohacením od nízkého do velmi vysokého a navíc s možností přípravy směsných paliv, v nichž se vedle uranu bude vyskytovat plutonium nebo thorium.

Prozatím se průmyslově používají tři způsoby přeměny čili konverze fluoridu uranového. Prvé dva jsou mokré, které po hydrolyze fluoridu uranového ve vodě sraží uran jako termolabilní sloučeninu, kterou po oddělení od matečného roztoku lze zpracovat na kysličník uraničitý. Klasický proces ADU (viz např. patenty USA č. 2 466 118 a 3 758 664, britské 1 127 707 a 1 349 584, francouzský 2 234 230, holandský 147 397), v němž je uran izolován ve formě hydroxidické sraženiny, označované touto zkratkou, odvozenou z označení amonium-diuranat, má určitou nevýhodu v obtížnosti některých operací - např. filtrace-, v nutnosti uplatnění speciálních operací jednak ke snížení ztrát uranu v matečném roztoku a jednak k zajištění transportních vlastností konečného kysličnickového prášku, aby se dal zpracovat na tablety automatickými lisy. Druhý, novější z mokrých procesů, tzv. proces AUC (viz patenty NSR 1 924 594, USA č. 3 519 403, britský č. 1 201 356) izoluje uran ve formě uhličitanové sraženiny, označované touto šifrou podle označení amonium-uranyl-carbonate, má jednak lepší filtrovatelnost než sraženina ADU, jednak vzniklý prášek kysličníku uraničitého má výhodnější vlastnosti při zpracování na konečné tablety. V obou případech je však nutné poměrně složité zpracování matečného roztoku, aby se zabránilo jak ztrátám uranu, tak škodlivému vlivu na okolí (viz patenty USA č. 3 961 027 a 3 842 155).

Třetí způsob - konverze na suché cestě - spočívá v hydrolytické reakci mezi fluoridem uranovým a vodní parou v plynné fázi za vzniku nejprve pevného fluoridu uranového a plynného fluorovodíku, následované redukcí fluoridu uranulu vodíkem na kysličník uraničitý. Varianty tohoto typu konverze jsou v podstatě jen přístrojové, snažící se jednak o překonání provozních obtíží, souvisejících s přítavností fluoridu uranového k vnitřním povrchům aparátů, jednak o přípravu prášku kysličníku uraničitého s co nejpříznivějšími vlastnostmi pro konečné zpracování (viz patenty USA č. 3 786 120, 3 845 193 a 3 906 081, Velké Británie č. 1 260 562 a 1 320 137, Kanady č. 973 684). Nedostatkem suchých způsobů konverze je právě málo reaktivní prášek kysličníku uraničitého, který je nutno mletím a tříděním pracně upravovat.

Všechny tři způsoby konverze vyžadují nutně zařazení speciálních operací, odstraňujících z poloproduktů (sraženiny ADU nebo surového kysličníku uraničitého) zbytky fluoridů; i tak však požadavek normy, aby práškový kysličník uraničitý obsahoval nanejvýš 50 ppm fluoru, splňují snáze mokré způsoby. Naproti tomu na suché cestě se lépe pracuje se silně obohaceným uranem, protože vzhledem k nepřítomnosti účinného moderátoru jsou kritická množství štěpného materiálu o 1 až 2 řády větší než v případě procesů mokrých, pracujících s roztoky.

Další rozdíl mezi suchými a mokrymi postupy je v tom, že první jsou schopny zpracovat jen fluorid uranový, kdežto druhé mimo to i dusičnan uranylu; ten však může vznikat i při suché konverzi v důsledku rozpouštění vratného kysličnickového odpadu v kyselině dusičné. U suchých způsobů konverze je proto třeba pro jeho zpracování mít např. k dispozici vedlejší mokrou linku s menší kapacitou.

Čistě ekonomicky vzato jsou suché i mokré postupy konverze ve svém úhrnu téměř stejně hospodárné, o zavedení toho nebo onoho postupu rozhodují další hlediska.

Všem uvedeným konverzním postupům je společné to, že nejsou příliš vhodné pro přípravu kuliček kysličníku uraničitého metodami sol-gel, protože žádný z nich neposkytuje jako meziprodukt roztok dusičnanu uranylu, které je výchozím materiálem pro želatinaci, i když na druhé straně ve všech případech tento roztok je technicky možno připravit. Nejblíže k tomuto cíli má proces ADU, pokud se k dočištění sraženiny ADU od strženého fluoru použije místo obvyklého a lacinějšího opětového přeesteráží amoniakem méně laciné extrakce uranu z dusičnanového roztoku po rozpuštění sraženiny ADU s následující reextrakcí dusičnanu uranylu do vody. Pro metodu AUC podobného postupu použít nelze, protože dočištění uranu od strženého fluoru se provádí až pyrolýzou práškového kysličníku uraničitého, to je shodně jako v případě suché konverze. V posledně jmenovaných případech je proto nutno roztok dusičnanu uranylu připravit rozpuštěním kysličníku uraničitého v kyselině dusičné, což je prováděno oxidací uranu, uvolňováním nitrozních plynů apod. Redukce uranu na kysličník uraničitý je nezbytná kvůli zmíněnému dočištění, je však současně nelogická, je-li pro následující operace zapotřebí právě oxidované formy.

Jakékoliv operace s vyšší koncentrací štěpných izotopů - ^{233}U , ^{235}U nebo ^{239}Pu - na mokré cestě, t. j. v přítomnosti vody jakožto účinného moderátoru neutronů, je možno provádět jen v určitých malých objemech, aby se nepřekročily meze dané kritickou hmotou štěpných izotopů. Z výrobního hlediska to znamená, že pro dosažení většího rozsahu výroby je třeba pracovat v objemově malých, ale výkonných kontinuálních aparátech. Takové výroby se daleko snáze realizují, pracuje-li se pouze s kapalnými fázemi; přítomnost pevné fáze, zvláště jedná-li se o špatně filtrovatelnou sraženinu typu ADU, je technicky značně komplikující a činí je méně spolehlivými.

Z uvedeného vyplývá, že přeměna fluoridu uranového na kysličník, která by byla pokroem oproti existujícímu stavu, musí splňovat alespoň některé základní požadavky. Především musí být univerzální, to znamená, že jí musí být možno připravit palivo ve formě tablet i kuliček, se všemi požadovanými stupni obohacení uranu, případně i ve směsi uranu s plutoniem

193 808

nebo thoriem, anebo i dalšími prvky. Jelikož však metody přípravy paliva s těmito charakteristikami jsou už vyvinuty, je zapotřebí přeměnit fluorid uranový na takový uranový polo-produkt, ze kterého je možno zcela jednoduše připravit roztok dusičnanu uranylu, protože ten je univerzálním výchozím materiálem pro přípravu všech uvedených typů jaderného paliva.

Dále je nutno, aby všechny operace bylo možno provozovat kontinuálně jednak kvůli výrobní kapacitě, jednak kvůli dálkovému ovládní. Za tím účelem by všechny operace měly být proveditelné v kapalně fázi a k solidifikaci na uranovou sloučeninu by se mělo dojít až na konec před závěrečným vysokoteplotním zpracováním na práškový kysličník uraničitý.

Dostatečného očištění uranu od fluoru by mělo být dosaženo bez redukce jeho šestimocného stavu a pokud možno přímo v procesu přeměny bez speciálních dočišťovacích operací.

Dodatečným požadavkem, který není třeba zvlášť zdůrazňovat, je neznečištění životního prostředí žádnými odpadními produkty, které by nebylo možno v dostatečné míře zneškodnit.

Nyní jsme zjistili, že vytýčených požadavků a eliminace výše uvedených nevýhod je možno dosáhnout navazující řadou operací podle vynálezu, z nichž prvou je hydrolyza fluoridu uranového ve vodě za takových podmínek, aby uran byl z tohoto roztoku extrahovatelný nějakým běžným extrahovadlem, s výhodou tributylfosfátem. Lze toho dosáhnout tak, že se původní uranylo-fluoridový systém, běžně prakticky neextrahovatelný, přemění de facto vázáním fluoridů na jiné kovové kationty než uranylové na běžně extrahovatelný systém uranylo-dusičnanový. K tomu stačí, aby do roztoku hydrolyzátu bylo přidáno přiměřené množství pevného dusičnanu určitého kationtu, anebo aby hydrolyza byla místo ve vodě provedena přímo v jeho vodném roztoku. Proces lze popsat reakcí: $UF_6 + 2H_2O + \left(\frac{-6}{y} + x\right) Me(NO_3)_y = UO_2(NO_3)_2 + 4HNO_3 + xMe(NO_3)_y + \frac{6}{y} MeF_y$, v níž y označuje valenci kationtu Me^{y+} , vytvářející málo disociované rozpustné fluoridové komplexy nebo málo rozpustný fluorid, x označuje určitý nadstechiometrický podíl konvertujícího dusičnanu, fungující při extrakci jako vysolovadlo. Z rovnice současně vyplývá, že v takto konvertovaném systému se místo kyseliny fluorovodíkové vyskytuje kyselina dusičná, což je příznivá okolnost z hlediska korozního; lze např. pracovat ve skle. Současně se uvedeným způsobem dosáhne oddělení fluoru od uranu v takové míře, že jeho zpracováním na kysličník uraničitý se přímo, bez speciálních dočišťovacích operací získat produkt, plně vyhovující svým obsahem fluoru normě, tj. obsahující méně než 0,001 % fluoru.

V následujících operacích je třeba zpracovat jednak organickou fázi s obsahem uranu, jednak vodnou fázi, obsahující fluoridy a dusičnany konvertujícího kationtu Me^{y+} , kyselinu dusičnou a také zbytkové množství uranu. Zpracování prvé z uvedených fází je známou záležitostí, konkrétně použitý způsob záleží na požadovaných vlastnostech palivového materiálu: Může jít o reextrakci dusičnanu uranylu do vody s následujícím zpracováním metodami sol-gel na kuličky, nebo procesy ADU či AUC na tablety kysličníku uraničitého, nebo po přidavku dalších prvků na směsné palivo na bázi uranu, anebo i bez reextrakce přímým zpracováním uranu z organické fáze podle čs. autorekých osvědčení č. 173 583 nebo 174 598. Naproti tomu zpracování uvedené vodné fáze je nepopsané a je součástí vynálezu. Pokusy ukázaly, že nejvhodnější je nejprve izolovat příslušný fluorid - je-li to nutné, třeba i převedením přítomného

dusičnanu na fluorid přidáním stechiometrického množství kyseliny fluorovodíkové za vzniku dalších podílů kyseliny dusičné - a po úpravě jej buď přímo použít v další vhodné výrobě, a nebo z něj regenerovat fluorovodík, např. i v bezvodé formě. V tom případě lze zbylý roztok po izolaci fluoridů bez problémů převést na roztok konvertujícího dusičnanu, a to neutralizací v něm přítomné kyseliny dusičné vhodnou látkou; k tomu účelu lze např. použít kovu nebo jeho kysličníku, hydroxidu nebo uhličitanu. Je podstatné, že takto vzniklý roztok lze opětně použít k hydrolýze nových podílů fluoridu uranového, což má kromě kompletního využití dusičnanové složky zpracovávané vodné fáze výraznou výhodu i v tom, že se do hydrolýzy vrací - a tedy neztrácí, ba ani nemusí likvidovat - hlavně nevyextrahované podíly uranu a spolu s nimi i zbytkové podíly fluoru.

Ke zvýšení extrahovatelnosti uranu z roztoků, obsahujících fluoridy, se v analytické praxi běžně používá přídavku dusičnanu hlinitého, což je rovněž předmětem patentu USA číslo 2 780 518. Přímá hydrolýza obohaceného fluoridu uranového s použitím roztoku dusičnanu hlinitého s následující extrakcí, např. tributylfosfátem, je nárokována v jiném patentu USA č. 3 928 538. Pro technologické účely je však aplikace tohoto dusičnanu málo vhodná, a to především pro tvorbu nestabilních roztoků, z nichž se po čase vylučuje značně nerozpustný fluorid hlinitý, pevně ulpívající na vnitřním povrchu aparatur. Výskyt tohoto nežádoucího jevu lze sice omezit snížením koncentrace, výše popsané recyklování přepracované vodné fáze (v žádné literatuře o něm není zmínka) však tendenci k němu značně zvyšuje. Uvedme ještě, že vedle izolace fluoridu hlinitého je možné odstranit z roztoku fluoridy ve formě sraženiny kryolitového typu. V obou případech by se tyto látky mohly využít po potřebné úpravě mimo jaderný palivový cyklus, konkrétně ve výrobě hliníku, ve sklářství apod.

Vhodnější vlastnosti pro technologickou praxi má dusičnan železitý, přestože jeho kation váže fluoridové ionty poněkud slaběji než ion hlinitý - jednak při prakticky požadovaných koncentracích nevytváří metastabilní roztoky fluoridu železitého, jednak tato sraženina, pokud přece jen vznikne, je přiměřeně rozpustná. Při zpracování vodné fáze po extrakci není možné - přes tabelární rozdíl v rozpustnosti fluoridu a dusičnanu železitého - použít k jejich oddělení pouhého zahuštění, protože tak vznikne jediná gelovitá látka. Jestliže se však přítomný dusičnan železitý převede na fluorid a další množství kyseliny dusičné stechiometrickým přídavkem kyseliny fluorovodíkové, potom lze fluorid vhodných vlastností získat odpařením k suchu. Kondenzát v tomto případě obsahuje více než třímolární kyselinu dusičnou, kterou lze zneutralizovat např. kysličníkem železitým připraveným např. pyrohydrolýzou fluoridu za uvolnění fluorovodíku, na roztok dusičnanu železitého, který může být opět použit k hydrolýze nových podílů fluoridu uranového. Při tomto postupu se současně recyklují zbytkové podíly uranu z vodné fáze po extrakci, čímž se jeho ztráty redukuje na minimum.

Neutralizace kondenzátu - kyseliny dusičné je možno dosáhnout i rozpouštěním kysličníků železa nebo kovového železa, dodaných z vnějšku, a to pro případ, že by se fluorid železitý odváděl z jaderného palivového cyklu pro jiné použití, např. při zpracování ilmenitu podle jihoafrického patentu č. 73 02,279. V tom případě by mohlo být nutné snížit množství uranu ve zpracovávané vodné fázi pod určitou hranici; kromě úpravy extrakčních podmínek jsou k tomuto účelu vhodné sorpční metody, např. sorpce uranu na celulóze nebo biomase,

193 808

např. podle čs. autorakého osvědčení č. 152 821, kterými lze zcela jednoduše snížit koncentraci uranu v roztoku pod chemicky detekovatelnou mez. Neutralizace je rovněž vhodné využít k doplnění ztrát kyseliny dusičné, ke kterým dochází její extrahování do organické fáze; nej- snažší je přidat z vnějšku nutnou část kyseliny dusičné ke kondenzátu a dále postupovat nazna- ženým způsobem.

Jiným prakticky použitelným dusičnanem je dusičnan vápenatý, jehož aplikace se od před- chozích liší především vytvoření suspenze fluoridu vápenatého již při hydrolyzo. Je výhod- nější provést - zvláště při práci s obohaceným uranem - extrakci uranu tributylfosfátem přímo ze suspenze než odstraňovat fluorid vápenatý z roztoku, obsahujícího uran; s výjimkou poža- davku na vhodný typ extraktoru a částečné unášení extrahovadla na pevné fázi probíhá extrak- ce ze suspenze zcela shodně jako extrakce z roztoku po odstranění pevné fáze. Naopak množství uranu, stržené fluoridem vápenatým, není při prvé variantě chemicky detekovatelné. Zpracová- ní vodné fáze po extrakci je ve srovnání s aplikací dusičnanu železitého nebo hlinitého pod- statně zjednodušeno jednak samovolným vznikem fluoridu, jednak velmi snadnou neutralizací kyseliny dusičné po odstranění fluoridu vápenatého, např. kysličníkem vápenatým již za nor- mální teploty. Recyklování takto zregenerovaného roztoku dusičnanu vápenatého zpět do hydro- lyzy je bez problémů. Rovněž zpracování vysušeného fluoridu vápenatého je neproblematické - - podle dobře známého postupu lze z něj vyrobit bezvodý fluorovodík s řadou možností aplika- ce, např. i na výrobu fluoru k opětovnému použití při výrobě fluoridu uranového. Při tom vznik- lý síran vápenatý je možno využít při výrobě stavebních materiálů nebo ukládat, jak je to v tomto případě zavedené.

Obdobné je použití dusičnanu hořečnatého s vytvoření rozpustnějšího fluoridu a o řád pevnějšími vazbami $Mg^{2+}-F^-$ v roztoku. Rovněž zpracování vodné fáze může být obdobné jako ve výše uvedeném případě včetně - jistě méně obvyklé - přípravy fluorovodíku.

Je celá řada dalších kationtů, - např. titaničitý -, schopných snižovat koncentraci fluoridů, vázaných na uranyl a umožňovat tak extrakci uranu z popisovaných systémů, z prak- tického hlediska však jejich uplatnění brání buď cena nebo dostupnost.

Uvedený popis dokládá, že technická realizace výše uvedených základních požadavků na způsob přeměny fluoridu uranového, který by byl pokrokiem oproti dosavadnímu stavu, je možná; Námí navržený postup poskytuje poloprodukt pro přípravu jaderného paliva všech typů; pro- bíhá celý v roztoku nebo alespoň v suspenzi s hydrodynamickými vlastnostmi obdobnými rozto- ku, je tedy vhodný pro kontinualizaci nebo dálkové ovládání; fluor se oddělí od uranu nato- lik účinným způsobem - a to při zachování valence uranylu -, že není třeba speciální dočiš- ťovací operace, aby konečný produkt odpovídal normě; rovněž znečišťování okolí je minimální, neboť při některých variantách neexistují vůbec odpady, ale jen ztráty, při jiných odpadají látky - např. síran vápenatý - zcela stejné jako u už zavedených výrob, případně známých způ- sobem zneškodnitelné. Právě tu vlastnost, že eventuálně vzniklé odpady jsou stejné jako u známých a už zavedených výrob, případně že pro jejich zneškodnění je znám spolehlivý po- stup, takže stupeň jejich škodlivého působení na okolí lze předvídat a regulovat, nazýváme kontrolovaným zneškodněním.

K dalším výhodám navrženého postupu podle vynálezu patří skutečnost, že se k dosažení cíle nepoužívá nikde - ani aparaturně, ani chemicky - zásadně nových řešení, ale naopak se nově spojují jednotlivé známé a ověřené kroky, což usnadňuje praktické provedení. Rovněž skutečnost, že se plně využívá deficitní látky, jakou je fluor, je příznivá z jedné strany ve smyslu ekonomickém, z druhé strany ve smyslu snížení škodlivého vlivu na okolí. Podobně to platí i pro plné využití dusičnanových látek, hrajících důležitou roli v celém postupu. Ani recyklování vody není zcela bez významu.

Navržený postup umožní však i aplikaci v nových oblastech, jako je přepracování vyhořelého jaderného paliva metodou těkavých fluoridů, jejíž podstatou je jednak odstranění štěpných produktů od těkavých fluoridů štěpitelných prvků, jednak jejich vzájemné rozdělení na suché cestě tak, aby rezultoval čistý fluorid uranový a plutoniový. Nová aplikace navrženého postupu spočívá v možnosti společné hydrolýzy těkavých fluoridů štěpitelných prvků ještě v době, kdy nebyly zcela zbaveny štěpných produktů, a jejich následující extrakce, vše přenesené v duchu našeho vynálezu. Vzhledem k selektivní extrakci tributylfosfátem se tímto způsobem dosáhne jak očištění štěpitelných prvků od štěpných produktů, tak jejich vzájemné rozdělení, neboť tento postup de facto předstává pouze novou variantu dobře známého procesu Purex.

Výhody vynálezu jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu řešení, aniž by jakýmkoliv způsobem vynález omezovaly.

Příklad 1

Ke 100 ml roztoku, získaného hydrolýzou UF_6 ve vodě (dále pouze hydrolyzát), s koncentrací uranu rovnou 0,62 M/l a koncentrací fluoridu 3,72 M/l bylo přidáno 100,75 g pevného nonahydrátu dusičnanu železitého. Po jeho rozpuštění byl čirý roztok ve dvou stupních extrahován 30 % ním TBP v lakovém benzínu. Poměr fází vodné: organické byl v prvnímu stupni 1 : 1 a ve druhém stupni 10 : 1. Po vyčerpání byly fáze odděleny a organická fáze postupně k dalšímu zpracování. K vodné fázi po extrakci, která měla složení: 0,73 M/l dusičnanu železitého, 0,79 M/l fluoridu železitého, 1,20 M/l kyseliny dusičné a zbytková množství uranu byla přidána 38 % ní kyselina fluorovodíková v množství stechiometricky odpovídajícímu dusičnanu železitému. Takto upravený roztok byl odpařen ve vakuové odparce za vzniku odparku hydratovaného fluoridu železitého zelené barvy a kondenzátu s koncentrací kyseliny dusičné 3,3 M/l. Vzniklý fluorid železitý byl rozložen pyrohydrolýzou hodinovou tepelnou expozicí při 500 °C za současného přehánění vodní parou. Uvolněný fluorovodík byl jímán v hydroxidu sodném. Rozklad proběhl na více než 95 %. Získaný kysličník železitý měl jemnou práškovou konzistenci a červenohnědou barvu, obvyklou pro železitá pigmenty. Takto získaný produkt byl znovu převeden na dusičnan železitý rozpuštěním ve výše uvedeném kondenzátu s výjimkou malého podílu, který byl odfiltrován. Koncentrace tohoto dusičnanového roztoku byla upravena na 2,4 M/l přidáním pevného dusičnanu železitého a roztok byl použit k další hydrolýze UF_6 . Odfiltrovaný nerozpustný podíl byl vrácen zpět do pyrohydrolýzy. Výše uvedený kysličník železitý, získaný pyrohydrolýzou, lze alternativně použít jako pigmentu.

193 808

Příklad 2

Pevný hydrát fluoridu železitého byl získán stejným postupem jako v příkladu 1. Získaný fluorid železitý byl rozkládán v koncentrované kyselině sírové, a to při teplotě 300 °C a 50 % ním přebytku kyseliny sírové. Uvolněný fluorovodík byl jímán v hydroxidu sodném. Vzniklý síran železitý byl po odfiltrování vysušen a rozložen v peci při 680 °C na kysličník. Po 4 hodinovém rozkladu byl získán jemnozrnný kysličník železitý zcela obdobných vlastností a tedy obdobného použití jako v příkladu 1.

Příklad 3

Ke 100 ml hydrolyzátu (viz příklad 1) bylo přidáno 85 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého. Vzniklo 145 ml suspenze, ze které byl uran extrahován 30 % ním TBP v lakovém benzínu ve 2 stupních. V prvním stupni byl poměr fází vodné a organické roven 1 : 1 a ve druhém stupni 2 : 1. Přestože se jednalo o extrakci ze suspenze, bylo dělení fází rychlé (30 s). Tuhý fluorid vápenatý byl ze suspenze, tj. vodné fáze, oddělen odštěpením, popřípadě sedimentací a byl promyt lakovým benzínem nebo vodou. Takto získaný fluorid vápenatý obsahoval méně než 10^{-4} M/l uranu a nepatrné množství strženého TBP. Lakový benzin z promývání byl s výhodou použit k přípravě "česťového" roztoku TBP. Vodná fáze, zbavená pevného fluoridu vápenatého, obsahovala 1,2 M/l kyseliny dusičné, 1,8 M/l dusičnanu vápenatého a zbytky uranu a rozpuštěného fluoridu vápenatého. Po úpravě koncentrace dusičnanu vápenatého, a to přidáním 0,6 M/l kyseliny dusičné a neutralizací celkové kyseliny dusičné kysličníkem vápenatým za normální teploty, byl roztok opět použit k hydrolyze fluoridu uranového. V důsledku snížení kyselosti roztoku neutralizací se vyloučí malé množství fluoridu vápenatého, vzniklou suspenzí však lze přímo použít k hydrolyze fluoridu uranového. Fluorid vápenatý, získaný výše uvedeným způsobem, byl vysušen na jemný prášek a byl v kyselině sírové za obvyklých podmínek rozložen na kyselinu fluorovodíkovou a síran vápenatý.

Příklad 4

Opakuje se postup uvedený v příkladu 3, s tím rozdílem, že ve vodné fázi po extrakci a oddělení fluoridu vápenatého nebyla upravena koncentrace dusičnanu vápenatého, ale pouze kysličníkem vápenatým zneutralizována kyselina dusičná, vzniklá přímo při konverzi. Takto získaný roztok byl odpařen k suchu a vzniklý pevný dusičnan vápenatý, obsahující malé množství fluoridu vápenatého a uranu byl přidán do roztoku hydrolyzátu k nové konverzi.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1/ Způsob přeměny fluoridu uranového na poloprodukt pro výrobu kysličníku uranu s recyklem nebo využitím cenných látek, vyznačený tím, že se na fluorid uranový působí vodou a dusičnanem, obsahujícím kation, který je schopen vázat fluoridové ionty, ke snížení koncentrace volných fluoridových iontů, měřitelných např. iontovou selektivní elektrodou, ve srovnání se stavem, kdy zmíněný dusičnan přítomen není, načež se uran z výše popsaného systému extrahuje extrakčním činidlem, s výhodou tributylfosfátem, za vzniku jednak organické fáze, obsahující převážný podíl uranu a zlomek původního množství fluoru a představující požadovaný poloprodukt, jednak vodné fáze, z níž se vyzoluje fluorová složka, která se

- užitečně využije v rámci jaderného palivového cyklu nebo mimo něj, zatímco dusičnanová složka zmíněné vodné fáze, obsahující případně zbytková množství fluoru, se po úpravě recykluje k reakci s novými dávkami fluoridu uranového.
- 2/ Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na fluorid uranový působí vodou a dusičnanem, s výhodou přímo vodným roztokem tohoto dusičnanu, přičemž kationty tohoto dusičnanu vytvářejí s fluoridy rozpustné nedisociované komplexy ke snížení koncentrace volných fluoridových iontů v takto vzniklém systému, měřitelných např. iontovou selektivní elektrodou, na hodnotu nižší než je $5 \cdot 10^{-4}$ molů fluoridů na litr.
 - 3/ Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na fluorid uranový působí vodou a dusičnanem, s výhodou vodným roztokem tohoto dusičnanu, přičemž kationty tohoto dusičnanu snižují koncentraci volných fluoridových iontů v takto vzniklém systému, měřitelných např. iontovou selektivní elektrodou, kromě vytvoření nedisociovaných komplexů převedením fluoru do málo rozpustné sraženiny, a to na hodnotu, která je nižší než $5 \cdot 10^{-4}$ molů fluoridů na litr..
 - 4/ Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se uvedeného dusičnanu použije nejméně v množství, odpovídajícím stechiometrickému poměru účinného kationtu tohoto dusičnanu k celkovému množství fluoru, zavedenému do systému spolu s uranem, nejvíce pak v množství, odpovídajícím rozpustnosti použitého dusičnanu v systému před zavedením fluoridu uranového.
 - 5/ Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se uran z roztoku se sníženou koncentrací volných fluoridových iontů extrahuje do extrakčního systému, s výhodou do organického roztoku tributylfosfátu, za takových podmínek, aby ve vodné fázi po extrakci zůstala převážná většina fluoridů - ať už ve formě rozpustných fluoridových komplexů nebo ve formě suspenze nerozpustné fluoridové sraženiny - a jen takové množství uranu, které je menší než odpovídá koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ molu uranu na litr vodné fáze a aby v organické fázi po dokončení extrakce byla obsažena většina uranu a jen takové zbytkové množství fluoridů, které je menší, než odpovídá molárnímu poměru fluoru k uranu v organické fázi rovnému 0,03.
 - 6/ Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že uran, obsažený v organické fázi po extrakci, se zpracuje zvoleným způsobem na požadovaný kysličník uranu, s výhodou na kysličník urančitý pro přípravu jaderného paliva ve formě kuliček nebo tablet, zatímco z vodné fáze po extrakci, která je v podstatě tvořena kromě zbytkových množství uranu sloučeninami fluoridu a kationtu, snižujícího koncentraci volných fluoridových iontů v roztoku, nadstechiometrickými podíly dusičnanu tohoto kationtu, působícími v průběhu extrakce jako vysolovadlo, a kyselinou dusičnou, vzniklou v důsledku hydrolytické reakce fluoridu uranového se vyzcluje fluoridová sloučenina kationtu dusičnanu, použitého spolu s vodou k působení na fluorid uranový, načež kyselina dusičná, vytvořená v průběhu hydrolytické reakce fluoridu uranového se po případném doplnění zásadní kyselinou dusičnou k nahrazení jejích ztrát, vzniklých především v průběhu extrakce, zneutralizuje například rozpuštěním kovového prvku, jeho kysličíku, hydroxidu nebo uhličitanu na dusičnan zmíněného kationtu,

193 808

jehož roztok se použije po případné úpravě opět k působení na další podíly fluoridu uranového.

- 7/ Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že z vyzolované sloučeniny fluoru a kationtu dusičnanu, použitého spolu s vodou k působení na fluorid uranový, se uvolní plynný fluorovodík, například pyrohydrolyzou nebo působením kyseliny sírové za zvýšené teploty, který se použije uvnitř jaderného palivového cyklu nebo mimo něj, přičemž zbylá pevná látka, která případně obsahuje zbytkové podíly fluoru, se buď přemění na příslušný dusičnanový roztok rozpuštěním v kyselině dusičné, vytvořené v průběhu hydrolytické reakce fluoridu uranového a zbylé v matečném roztoku po izolaci fluoridové sloučeniny, kterýžto roztok se použije k působení na další podíly fluoridu uranového, anebo se tepelnou expozicí na 600 až 850 °C, s výhodou na 650 až 700 °C, upraví na kysličník, schopný rozpuštění v kyselině dusičné anebo se použije mimo jaderný palivový cyklus jako látky zásadně stejného chemického složení, avšak připravené jiným způsobem bez použití hydrolyzy fluoridu uranového jako pigmenty nebo poloproducty k jejich výrobě anebo se bezpečně uloží, například jako pevné odpady z radioaktivních výrob.

**Vytiskly Moravské tiskařské závody,
provoz 11, tř. Lidových milicí 5, Olomouc**

C e n a : 2,40 Kč s