

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
11 **DE 29 43 338 A 1**

51 Int. Cl. 3:  
C 01 G 43/06

21 Aktenzeichen: P 29 43 338.3-41  
22 Anmeldetag: 26. 10. 79  
43 Offenlegungstag: 30. 4. 81

DE 29 43 338 A 1

71 Anmelder:  
Nukem GmbH, 6450 Hanau, DE

72 Erfinder:  
Wirths, Günter, Dr., 6464 Linsengericht, DE

56 Recherchenergebnis gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG:

DE-AS	10 41 934
DE-OS	26 05 346
FR	23 09 474 =
DE-OS	15 92 234
BE	6 74 028 =
NL	66 00 031 =
BE	5 38 948
GB	10 37 291

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 **Verfahren zur Herstellung von Uran-Tetrafluorid**

DE 29 43 338 A 1

2943338

NUKEM GmbH  
6450 Hanau 11Verfahren zur Herstellung von Uran-Tetrafluorid

## Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Urantetrafluorid durch Umsetzung von Urandioxid mit einem stöchiometrischen Überschuß von Fluorwasserstoff bei 200 - 600 °C unter völliger Ausnutzung des zur Umsetzung benötigten Fluorwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Umsetzung abgehenden Gase gekühlt werden, wobei das in der Umsetzung gebildete Wasser zusammen mit dem überschüssigen Fluorwasserstoff zu wässriger Flußsäure kondensiert, dieses Kondensat durch fraktionierte Destillation in Wasser und in azeotrop siedende, etwa 40 %ige wässrige Flußsäure aufgespalten wird und diese etwa 40 %ige wässrige Flußsäure bei nachfolgenden Umsetzungen von Urandioxid zu Urantetrafluorid in geeigneter Weise zusammen mit wasserfreier Flußsäure eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die etwa 40 %ige wässrige Flußsäure zusammen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in die Apparatur zur Umsetzung von Urandioxid zu Urantetrafluorid eingespeist wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die etwa 40 %ige wässrige Flußsäure und der wasserfreie Fluorwasserstoff an getrennten Stellen des Reaktionsgefäßes eingespeist werden.

130018/0538

ORIGINAL INSPECTED

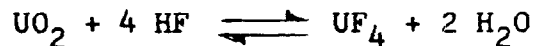
NUKEM GmbH

6450 Hanau 11

Verfahren zur Herstellung von Uran-Tetrafluorid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Urantetrafluorid ( $UF_4$ ) durch Umsetzung von Urandioxid ( $UO_2$ ) mit einem stöchiometrischen Überschuß von Fluorwasserstoff (HF) bei 200 bis 600 °C unter völliger Ausnutzung des zur Umsetzung benötigten Fluorwasserstoffs.

$UF_4$  ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Uran-Hexafluorid ( $UF_6$ ), das in großen Mengen zum Zweck der Anreicherung des Isotops Uran-235 benötigt wird. Üblicherweise wird  $UF_4$  durch Umsetzung von Urandioxid ( $UO_2$ ) mit einem Überschuß an gasförmigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff bei erhöhter Temperatur gemäß folgender Reaktionsgleichung hergestellt:



Für die anschließende Umsetzung zu  $UF_6$  ist es wichtig, das  $UO_2$  möglichst vollständig in  $UF_4$  zu überführen. Dazu ist ein gewisser Überschuß an HF erforderlich, der mit den Reaktionsgasen, besonders Wasserdampf, abgeht und somit einen Kosten verursachenden Fabrikationsabfall bildet.

Zur Verarbeitung dieser Abgase werden normalerweise Verfahren angewandt, bei denen die abgehenden Reaktionsgase mit einer wässrigen Lösung von z.B. Kaliumhydroxid oder Kaliumkarbonat umgesetzt werden. Hierbei entsteht aus dem überschüssigen HF wasserlösliches Kaliumfluorid. Um diese so anfallende Fluoridlösung endgültig zu beseitigen, setzt man sie mit einer Aufschlämmung von Kalziumhydroxid um, wobei sich wasserunlösliches

Kalziumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) bildet, das als Abfall deponiert werden muß. Die Deponie dieses Abfalls kann besondere Schwierigkeiten verursachen, weil mit den Abgasen aus der Umsetzung von  $\text{UO}_2$  mit gasförmigem HF im allgemeinen auch geringe Mengen von Uranstaub abgehen, die in das anfallende Kalziumfluorid eingebunden werden und deshalb eine Sonderdeponie erforderlich machen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Urantetrafluorid durch Umsetzung von Urandioxid mit einem stöchiometrischen Überschuß von Fluorwasserstoff bei 200 bis 600 °C zu finden, bei dem der zur Umsetzung benötigte Fluorwasserstoff quantitativ ausgenutzt wird, ohne Abfall von radioaktivem Sekundärabfall.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die aus der Umsetzung abgehenden Gase gekühlt werden, wobei das in der Umsetzung gebildete Wasser zusammen mit dem überschüssigen Fluorwasserstoff zu wässriger Flußsäure kondensiert, dieses Kondensat durch fraktionierte Destillation in Wasser und azeotrop siedende, etwa 40 %ige Flußsäure aufgespalten wird und diese etwa 40 %ige Flußsäure bei nachfolgenden Umsetzungen von Urandioxid zu Urantetrafluorid in geeigneter Weise zusammen mit wasserfreier Flußsäure eingesetzt wird.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß sich die Umsetzung von  $\text{UO}_2$  mit HF zu wasserfreiem stöchiometrischem  $\text{UF}_4$  bei erhöhter Temperatur von z.B. 200 bis 600 °C auch mit wasserhaltiger Flußsäure erreichen läßt. Es war auch für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß sich die Umsetzung von  $\text{UO}_2$  mit HF zu  $\text{UF}_4$ , bei der es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, auch bei teilweisem Zusatz von wässriger, azeotroper HF weitgehend quantitativ durchführen läßt, nachdem ein Wasserzusatz das Gleichgewicht in Richtung auf die Ausgangsprodukte verschiebt. Es hat sich aber gezeigt, daß die durch

Kondensation der Abgase gewonnene, durch Destillation auf azeotrope Zusammensetzung gebrachte wässrige Flußsäure ohne wesentliche negative Auswirkungen auf die Ausbeute und die Reinheit des entstehenden  $UF_4$  dem Umsetzungsprozeß wieder zugeführt werden kann.

Die wässrige Flußsäure wird gewonnen, wenn die Abgase aus der Umsetzung von  $UO_2$  mit HF weitgehend abgekühlt und damit kondensiert werden. Beispielsweise wird eine wässrige Flußsäure mit rund 18 % HF erhalten, wenn bei der Umsetzung von  $UO_2$  zu  $UF_4$  110 % der nach der Theorie notwendigen Menge an HF eingesetzt werden. Die auf diesem Wege angefallene wässrige Flußsäure wird anschließend in üblicher Weise konzentriert, wobei eine etwa 40 %ige azeotrope HF entsteht, die, mit wasserfreiem HF in der benötigten Menge vermischt oder ergänzt, wieder dem Umsetzungsprozeß zu  $UF_4$  zugesetzt wird. Vorzugsweise erfolgt die Konzentrierung durch Destillation.

Diese etwa 40 %ige wässrige HF wird entweder außerhalb des Reaktionsgefäßes mit dem in größerer Menge einzusetzenden wasserfreiem HF vermischt oder in den Reaktor getrennt an geeigneter Stelle eingespeist. Normalerweise werden die Ausgangsprodukte  $UO_2$  und HF kontinuierlich im Gegenstrom geführt, wobei vorteilhafterweise die wasserfreie HF am Ende des Reaktionsofens und die wasserhaltige HF vor dem Ofenende eingeführt wird.