

تولید هگزا فلورورید اورانیوم

اگر بخواهیم از اورانیوم طبیعی در راکتورها استفاده نماییم، پس از تولید دی اکسید اورانیوم که در مراحل قبل ذکر شد، آنرا برای تهیه میله های سوخت به قسمت مربوطه منتقل می نمایند و در غیر اینصورت چنانچه هدف، بکارگیری اورانیوم غنی شده می باشد، می بایست درصد ایزوتوپ 235 در سوخت بالا رود و لذا باید مراحل زیر را پس از تولید UO₂ انجام داد . . .

در ضمن بررسی خواص UF₆ و سایر ترکیبات اورانیومی و نیز اثر آلودگی آنها در محیط، در قسمتهای بعد بطور کامل مورد بررسی قرار خواهد گرفت و در این فصل صرفاً به مسئله چرخه تولید سوخت هسته ای و نیز مواد موجود در کارخانه بطور مختصر پرداخته شده است. برای تبدیل پودر دی اکسید اورانیوم به هگزا فلورورید اورانیوم، ابتدا پودر بدست آمده در مراحل قبل را با اسید فلئوریدریک ترکیب می نمایند تا نمک سبز رنگ UF₄ بدست آید.

UF₄ بدست آمده جامد بوده و نقطه ذوب آن حدود 960 °C می باشد. واکنش انجام گرفته بین UO₂ و HF، ضمن اینکه با افزایش حجم ماده جامد به میزان حدود 27% همراه است، شدیداً حرارت را نیز می باشد. لذا باید برای کنترل دمای برج راکتور، درجه حرارت را حدود 450 تا 600 درجه سانتیگراد خنک نگه داشت. تولید UF₄ از پودر UO₂، در داخل راکتور بستر سیال و یا کوره گردان صورت می گیرد و پس از بدست آمدن UF₄، آنرا توسط گاز فلئور، فلوریناسیون کرده و ماده UF₆ تولید خواهد گردید. جهت بهبود انتقال حرارت و نیز ایجاد جریان درهم از CaF₂ استفاده خواهد شد:

(2-5)

در برخی از کارخانجات ممکن است از راکتورهای مشتعل برای تبدیل UF₄ به UF₆ استفاده شود و در این روش UF₄ و گاز فلئور هر دو از بالای راکتور به آن وارد شده و در داخل راکتور و در حضور فلئور اضافی در دمای 1100 درجه سانتیگراد، گاز فلئور با UF₄ واکنش داده، محصول دلخواه بدست خواهد آمد. برای تنظیم دما، از خنک کننده اطراف راکتور استفاده می گردد. پس از خروج UF₆ گازی شکل بطور تناوبی از برج و سردسازی، به UF₆ جامد تبدیل می شود.

همچنین می توان از فرآیند خشک هیدرور برای تولید UF₆ استفاده نمود. در این فرآیند ابتدا U₃O₈، سایش داده شده و سپس در دو راکتور بستر سیال به ترتیب در دماهای 480 تا 540 درجه سانتیگراد و 540 تا 650 درجه سانتیگراد با HF بدون آب ترکیب می شود تا UF₄ بدست آید، سپس UF₄ جامد در 340 تا 480 درجه سانتیگراد با گاز فلئور ترکیب شده و تولید هگزا فلورورید اورانیوم را می نماید. اما دلیل اصلی اینکه از ترکیب UF₆ برای فرآیند غنی سازی استفاده می شود آن است که: فلئور تنها دارای یک ایزوتوپ پایدار می باشد و گر نه اختلاف وزنی سه نوترونی در دو ایزوتوپ مفهومی نداشت.

برگرفته از کتاب: (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

خواص مورد نیاز برای UO₂F₂

این ماده دومین محصول از واکنش UF₆ با بخار آب می باشد که ممکن است در اثر وقوع حادثه در کارخانه غنی سازی تولید شود از این رو دانستن خواص شیمیایی و فیزیکی آن اهمیت پیدا می نماید.

• خواص فیزیکی

UO₂F₂ یک ماده میانی در تبدیل UF₆ به اکسید اورانیوم می باشد و نیز یک ماده ای که از واکنش UF₆ با رطوبت ایجاد خواهد شد. این ماده دارای رنگ زرد و جامدی است که قابلیت جذب رطوبت را دارد.

شکل گیری و انتشار آن تابعی از شرایط موجود اتمسفری می باشد. هنگامی که UF₆ با بخار آب واکنش انجام می دهد، UO₂F₂ به همراه HF تولید شده در فضا منتشر خواهد گردید و بدلیل وزن مولکولی زیاد روی سطح نشن پیدا می نماید و ممکن است یک لایه از UO₂F₂ بر روی سطوح نزدیک حادثه ایجاد گردد.

• واکنش پذیری

طبق گزارشهای انجام شده UO₂F₂ می تواند تا دمای 300 °C پایدار باقی بماند. این ماده دارای نقطه ذوب نمی باشد چرا که در دماهای بالا به U₃O₈ تبدیل خواهد شد و با بالاتر رفتن دما این ماده به فلئورید سمی شکل تجزیه می شود. UO₂F₂ یک جاذب رطوبت بوده و در آب حل خواهد شد و در صورت حل شدن به رنگ نارنجی درخشان مایل به زرد تبدیل شده و سپس با آب واکنش صورت می دهد.

• سمیت

علاوه بر سمی بودن UO_2F_2 از نظر شیمیایی، این ماده دارای تشعشع نیز می باشد چه در حالتی که بطور آزاد وجود داشته باشد و چه در هنگامی که در آب حل شده است. همانگونه که قبلاً عنوان گردید این ماده بدلیل اینکه قابل حل شدن در آب است می تواند در خون نیز جذب شود. اگر ذرات بزرگی از UO_2F_2 در خون جذب شود می تواند همانند یک ماده فلزی سمی خطرناک، بر روی کلیه ها اثرگذاری نماید. باید در نظر داشت که سمیت شیمیایی این مواد نسبت به خطرات تشعشعی آنها بسیار بیشتر می باشد زیرا قادرند تا واکنش های مخرب در درون بدن انجام دهند.

• اشتعال پذیری

UO_2F_2 احتراق پذیر نیست و قادر به تجزیه شدن در اثر احتراق نمی باشد و بطور کلی تحت شرایط موجود در کارخانه این مسئله اهمیت پیدا نخواهد کرد.

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

خواص هگزا فلورئورید اورانیوم UF_6

در این قسمت به خواص فیزیکی و سایر خواص مورد نیاز از UF_6 خواهیم پرداخت :

• خواص فیزیکی UF_6

هگزا فلورئورید اورانیوم ترکیبی است که تشکیل شده است از یک اتم اورانیوم به همراه 6 اتم فلورئور. آن، شکل شیمیایی اورانیومی است که در طی فرآیند غنی سازی مورد استفاده قرار می گیرد. UF_6 می تواند بصورت جامد، مایع و یا گاز وجود داشته باشد. این ترکیب فازی مشخص، بستگی به دما و فشار آن دارد. فازهای متعدد تنها در صورتی در تعادل با یکدیگر قرار دارند که تحت دما و فشار مخصوص آن سیستم فازی، قرار داشته باشند. چنانچه به نمودار تعادل فازی توجه نماییم مشخص خواهد شد که اختلاف فازی UF_6 تابعی از دما و فشار سیستم می باشد نقطه سه گانه که سه فاز در تعادل با یکدیگر قرار دارند تحت دمای $64^{\circ}C$ و نیز فشار 152 kpas می باشد.

مایع UF_6 ، تنها در دما و فشار بالاتر از نقطه سه گانه شکل گیری خواهد شد و در زیر نقطه سه گانه، UF_6 جامد بصورت گازی شکل تصعید خواهد شد و پس از بالا رفتن دما و یا کاهش فشار، UF_6 جامد می تواند بدون اینکه تبدیل به مایع شود بصورت گازی شکل درآید.

UF_6 جامد بصورت یک ماده سفید کریستالی و چگال بوده و در ضمن شباهتی به سنگ نمک خواهد داشت. هر دو فاز مایع و گاز UF_6 بصورت بی رنگ می باشند. آلودگی موجود در سیلندر UF_6 و یا اگر بهتر عنوان شود، ناخالصی درون مخزن نگهداری UF_6 ، باعث می شود تا رفتار طبیعی فازها دچار تغییراتی در اندازه و میزان سطح زیر منحنی شود.

اغلب ناخالصی های گازی در خوراک UF_6 کارخانه غنی سازی، هوا و فلورئورید هیدروژن می باشد. HF موجود در مخزن UF_6 ناشی از واکنش UF_6 با رطوبت موجود در هوا خواهد بود. وجود ناخالصی در مخزن UF_6 ، باعث می شود تا ضمن تغییر در فشار بخار ماده

موجود در مخزن ، این فشار بخار افزایش محسوسي را پیدا نماید که با مقایسه فشار بخار در دمای مخزن بین حالت خالص UF6 و موقعیت حاضر ، می توان از وجود ناخالصي اطلاع پیدا نمود .

هنگامي که UF6 از فاز جامد به فاز مایع تبدیل شود انبساط حجمي پیدا مي نماید و این مسئله با افزایش دما صورت خواهد گرفت . این مسئله در شکل (1-5) آورده شده است . این شکل نشان مي دهد که میزان انبساط UF6 در حالت جامد و مایع به چه حد خواهد بود . در قسمت حمل و نقل دمای مورد نیاز برای مخازن 121 °C می باشد و 5% فضای خالي نیز برای ضریب ایمني بخاطر احتمال افزایش دما و دیگر شرایط و تغییرات فیزیکی UF6 در هر مخزن در نظر گرفته خواهد شد .

• واکنش پذیری

UF6 با اکسیژن ، نیتروژن ، دي اکسید کربن یا هوای خشک هیچ گونه واکنشي انجام نمی دهد اما با آب واکنش داده و برای جلوگیری از انجام این واکنش ، UF6 در مخازن محکم و ضخیم و بدور از تماس با آب و یا بخار آب نگهداری می شود .

هنگامي که UF6 با آب واکنش می دهد و یا اینکه با بخار آب موجود در هوا در تماس قرار می گیرد ، واکنش مذکور منجر به تولید گاز HF و یک ماده جامد به نام UO2F2 ، خواهد گردید . UF6 همچنین می تواند با تعدادی از هیدروکربن ها و آروماتیکها واکنش دهد اما هیچ یک از این مواد بجز در روغن کاری و پمپها در کارخانه غني سازی وجود نخواهد داشت لذا نگرانی در این مورد نیز بسیار کم است .

• سمیت

اگر UF6 در اتمسفر نشت پیدا نماید ، ترکیبات اورانیوم و HF که از واکنش UF6 با رطوبت هوا حاصل خواهد شد بسیار سمی می باشند . اورانیوم یک فلز سنگین است و علاوه بر آن دارای خواص تشعشعي است که می تواند اثرات شیمیایی سمی نیز بر روی کلیه داشته باشد . معمولاً این ترکیبات بصورت استنشاق و یا بلعیدن وارد بدن خواهند گردید . HF نیز یک گاز به شدت خورنده و سمی است که می تواند باعث مرگ شود (قبلاً ذکر گردید) .

• اشتعال پذیری

UF6 ، اشتعال پذیر نمی باشد و بدون اینکه نگرانی ناشی از اشتعال پذیری احساس شود می تواند مورد استفاده واقع گردد .

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غني سازی اورانیوم)

خواص فیزیکی فلوئورید هیدروژن HF

فلوئورید هیدروژن یکی از دو محصولی است که در حوادث اتفاق افتاده در کارخانه ، ممکن است به محیط نشت پیدا کرده و یا در کارخانه غنی سازی اورانیوم از واکنش UF6 با بخار آب بوجود آید .

HF می تواند بصورت گاز و یا در اثر فشار ، بصورت مایع از مخزن UF6 و غیره خارج شود ، آنهم بصورت اسید غیر آبی و یا می تواند بصورت یک محلول آبی به محیط نشت پیدا نماید .

چنانچه بخواهیم قدرت اسیدیته آنرا داشته باشیم باید میزان آبی بودن محلول را نیز بدست آوریم . بخار HF بصورت یک گاز بدون رنگ با بویی تند می باشد که حداکثر غلظت مجاز آن 1ppm در نظر گرفته شده و به هر میزانی در آب محلول بوده و در ضمن حل شدن در آب تولید حرارت می نماید .

نشت HF بدون آب ، بصورت یک بخار دودی شکل می باشد (بخاطر واکنش با بخار آب) بنابراین هر نقطه ای که این دود سفید رنگ مشاهده گردید حاکی از آن است که HF در محیط انتشار یافته است .

• واکنش پذیری

هر دو شکل گازی و بدون آب و یا HF آبی ، دارای قابلیت واکنش پذیری خوبی می باشد .

فلزات ، شیشه و دیگر ترکیباتی همچون سیلیکون ، چرم و لاستیک طبیعی از جمله موادی هستند که با HF واکنش صورت می دهند .

• سمیت

هر دو شکل گازی و آبی HF ، شدیداً خورنده بوده و باعث سوزش شدید پوست ، چشم و مخاط بویایی شده ، همچنین باعث سوزش شدید در دستگاه تنفسی می شوند .

استنشاق HF باعث سوزش غیر قابل تحمل ، احساس سوزش در بینی و گلو به همراه سرفه شدید و درد در زیر سینه می شود . تهوع ، استفراغ ، اسهال و زخم لثه از مواردی است که ایجاد خواهد گردید .

در غلظتهای کم : سوزش بینی ، خشکی ، خونریزی بینی و اختلال سینوسها ممکن است اتفاق بیفتد . در صورتیکه بدن انسان به مدت زیادی در تماس با HF قرار گیرد ، می تواند باعث ایجاد زخم و سوراخ در دیواره بینی شود . در معرض بودن غلظت زیاد HF با بدن می تواند باعث خشک شدن حنجره و برونشیت شده و نیز باعث ورم معده در بعد از 12 تا 24 ساعت خواهد گردید .

در معرض بودن شدید مقدار زیادی از گازها و یا ذرات فلوئورید باعث ایجاد تهوع ، استفراغ ، خسارت و زیان در اشتهای و اسهال یا یبوست می شود . مسمومیت فلوئوریدها و یا دیگر اثرات شدید می تواند ناشی از در معرض بودن شدید آن با بدن باشد .

در معرض بودن با مایع HF می تواند باعث سوزش شدید شود . سوزش

ایجاد شده توسط در معرض بودن با محلول رقیق (1-20) % از اسید هیدرو فلوئوریدریک (HF آبی) ، یا غلظت ملایم بخار ، نمی تواند فوراً باعث ایجاد اثرات ملامت آوری روی پوست شود . چنانچه پوست در اثر تماس با HF دچار تخریب گردد این تخریب در برخی مواقع موجب می شود تا ضمن آسیب دیدن رگهای خونی به استخوان نیز نفوذ پیدا نماید . در هر حال در معرض بودن بدن با HF مایع در کارخانه ، غنی سازی انتظار نمی رود . اگر چشم در معرض تماس با HF قرار گیرد ، باعث ایجاد احساس سوزش ، سرخی و ترشح خواهد گردید . تراوش اسید فلوئوریدریک آبی به چشم باعث تورم ، التهاب قرنیه و بسیاری اثرات مخرب جدی خواهد شد . اما این مسئله نیز در کارخانه اتفاق نمی افتد زیرا HF موجود بصورت گازی شکل در محیط نشت پیدا می نماید و HF مایع در فرآیند غنی سازی و هنگام کار با سانتریفوژ ایجاد نمی شود .

• اشتعال پذیری

هیدروفلوئورید هیدروژن خاصیت اشتعال پذیری و یا احتراق ندارد . HF می تواند یک واکنش گرمازا با آب انجام دهد و باعث اشتعال مواد آتش پذیر نزدیک آن شود . HF در واکنش با فلزات معین می تواند تولید هیدروژن نماید که اشتعال پذیر می باشد . هر دوی این واکنشها باید با مقدار زیادی HF و مواد نامبرده صورت گیرد . این فعل و انفعالات در کارخانه غنی سازی وجود ندارد .

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

واکنش پذیری HF از نظر شیمیایی

HF غیرآبی ، واکنش پذیری بسیار خوبی با دیگر مواد از جمله فلزات و غیر فلزات و نیز هیدروژن و اکسیژن و بسیاری دیگر از دسته های ترکیبات دارد . . .

به هر حال برخی از این واکنشها ممکن است در حضور کاتالیزور و یا حتی بدون وجود آن صورت پذیرد . برای مثال واکنش HF گازی شکل با جزء M می تواند بطور ترمودینامیکی موافق فرمول نوشته شده در زیر باشد : (1-4) مشروط به آنکه انرژی برای واکنش منفی باشد .

در نهایت از نتایج بدست آمده در مورد HF می توان این مقدار انرژی گیبس یعنی را معادل در نظر گرفت . از انرژی آزاد تشکیل نیز می توان به راحتی دریافت که میل واکنشی HF با فلزات بسیار بالا می باشد .

از طرف دیگر هرگاه در بسیاری از حالتها با فلزات قلیایی و فلزات قلیایی خاکی و یا با فلزاتی همچون : روی ، آلومینیوم و اجزاء لانتانید واکنش انجام دهد ، این واکنش به شدت گرمازا خواهد بود .

از مقایسه هالوزنها و میل واکنش پذیری آنها با مواد مختلف می توان دریافت که نقره می تواند با کلرید هیدروژن و یا برومید و یدید

هیدروژن واکنش دهد ، اما این عنصر قادر نخواهد بود تا با فلئورید واکنشی صورت دهد .
اگر بخواهیم واکنش پذیری با آهن را عنوان کنیم باید بگوییم که آهن نیز می تواند بصورت آنهم فقط با تکرار واکنش با بدست آید و نیز در صورتی تشکیل خواهد شد که ، این واکنش فقط در دمای بالا صورت گیرد . واکنشهای سیلیسیم به شکل بسیار موافق با حالت $X = F$ و کلرو بروم خواهد بود ، اما فقط واکنشهای HF در دمای اتاق صورت می گیرد و سایر واکنش ها باید تحت اعمال دمای بالا انجام پذیرد . واکنش نیز برای HF بصورت خواهد بود در حالیکه واکنش این ماده با دیگر هالوژنهای HX ، بصورت انجام واکنش با HF میسر نمی باشد .

مهمترین مسئله در مورد فلئورید هیدروژن ، واکنش پذیری و نسبت مخلوط شدن آن با آب می باشد و باید در این مورد اذعان نمود که : این مولکول با همه نسبتها می تواند در آب مخلوط شود و در مورد میزان نسبت حل شدن در آب محدودیتی ندارد . همان طوری که در نمودار فازی حل شدن HF در آب که در زیر آورده شده است مشاهده می شود ، می توان از این نمودار سه نقطه مهم را بدست آورد :

یکی برای دیگری برای و نقطه سوم هم می تواند برای در نظر گرفته شود . هر کدام از این ترکیبات دارای درصد مولی HF متفاوتی در مخلوط آب و HF می باشند .

همانگونه که از شکل فوق مشخص می شود نقاط انجماد سه ترکیب نام برده شده از نظر مقدار با دیگری متفاوت می باشد ، بطوریکه می توان برای مقدار $5/35^{\circ}C$ را ذکر نمود درحالی که برای این مقدار $5/75^{\circ}C$ رسیده و در نهایت نقطه انجماد دمایی در حدود $0^{\circ}C$ -4/100 را خواهد داشت که این مقدار زیر دمای ذوب HF خالص می باشد . مطالعات جدید توسط X-ray روی این ماده تائید کننده حدسی خواهد بود که در مورد آن وجود داشته است . بهترین شکل بندی پیوند H در نمک مواد و و نیز وجود دارد که دارای سه پیوند قوی هیدروژن بر هر یون هیدرونیوم بوده و متوسط فاصله پیوند $F - - 0$ از 2/250 برای ماده اول و 7/246 و 6/253 pm به ترتیب برای سایر مواد خواهد بود .

با توجه به نتایج ذکر شده می توان عنوان کرد که : پیوندهای هیدروژن خیلی مناسب بوده و گرنه در غیر اینصورت ترکیبات مذکور به شکل دیگری ظاهر می شدند .

علیرغم سایر اسیدهای آبی ، این پیوند به شدت محکم می باشد . اسید هیدرو فلئوریک ، یک اسید خیلی ضعیف در محلول های آبی به شمار می آید . برآستی که رفتار چنین محلول هایی در مورد ثابت تجزیه آن ، که منجر به رقیق شدن محلول میباشد بسیار قابل توجه و چشمگیر خواهد بود . مطالعات انجام گرفته در این زمینه حکایت از دو تعادل مهم می نماید که در زیر آورده شده است : ثابت شکست برای اولین فرآیند فقط در حدود و در دمای 25 درجه سانتیگراد خواهد بود . این مطالعات نشان داده است که مقدار کمتری از یون هیدروژن در غلظت مورد نظر باعث محکم تر شدن پیوند شده و باعث ایجاد پیوند هیدروژنی می شود . این مسئله همچنین باعث خواهد شد تا جفت یون تشکیل شده از یکدیگر جدا نشوند .

با مقایسه می توان دریافت که مطالب ذکر شده در مورد فرآیند اول صحت دارد . زیرا اگر مساوی بدانیم حاصل آن باعث به وجود آمدن

مقدار 58/0 برای خواهد بود و آن نشان دهنده این مطلب است که وجود تعداد قابل ملاحظه ای از یونهای فلوئورید در محلول ذکر شده در کنار مولکول های HF ، تشکیل یون جدید را خواهد داد و این واکنش نسبت به واکنش ترکیب با زودتر صورت خواهد گرفت آنهم در حضور غلظت بسیار زیاد مولکول های آب در محلول .

در سیستم های هالوژنی از نوع HX / H₂O که ماده مورد نظر ما هم در آن قرار دارد ، تنها تعادل فازی بین مایع و جامد قابل اهمیت است در حالی که بین فاز مایع و گاز نیز یک تعادل دیگر موجود می باشد . هنگامی که محلول های آبی و رقیق HX را داریم ، گرم کردن تا نقطه جوش باعث می شود تا غلظت HX در بخار نسبت به فاز مایع کمتر شود بنابراین غلظت مولکول های HX در مایع همزمان با بخار شدن آب افزایش خواهد یافت و همچنین با انجام این عمل نقطه جوش فاز مایع نیز به دلیل افزایش مولکول های HX در آن فاز ، نسبت به قبل از وقوع تبخیر ، افزایش پیدا می نماید .

این افزایش غلظت مولکولهای HX در محلول و نیز به دنبال آن افزایش نقطه جوش ، تا نقطه مشخصی ادامه می یابد و پس از آن علیرغم افزایش غلظت ، دمای جوش همچنان ثابت باقی خواهد ماند . این مخلوط با رسیدن به این نقطه ، آزئوتروپ نامیده می شود . پدیده مذکور در شکل بعد به نمایش گذاشته شده است . با افزایش فرآیند تبخیر و پس از طی شدن نقطه آزئوتروپ غلظت در مایع کاهش یافته و مقداری از HF تبخیر می شود . در نتیجه دمای جوش مایع کاهش می یابد و این عمل آنقدر ادامه پیدا می کند تا دوباره نقطه دوم شکل گیرد : با توجه به شکل فوق و همچنین مطالب ذکر شده می توان عنوان نمود که دمای جوش محلول آب و HF ، بستگی به غلظت HF در آن دارد .

نقاط جوش و آزئوتروپ ترکیبات هالوژن در جدول (1-5) آورده شده است : از طرف دیگر ، نقطه جوش و ترکیب آزئوتروپ هر دو با فشار تغییر می یابند و این تغییرات برای ترکیب HCl در جدول (1-6) آورده شده است . چنین رخدادی آشکارا می تواند نشان دهد که با تبخیر می توان نقطه آزئوتروپ را به هم نزدیک نمود . به هرحال آنها یک معنی را می رسانند و آنهم اینکه بهترین محلول ، با ترکیب درست و دقت در حین تهیه کردن به دست خواهد آمد .

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

خواص فیزیکی HF

فلوئورید هیدروژن یک مایع فرار و بدون رنگ است. همچنین این ماده یک ترکیب، با پیوندهای گازی بین مولکولهای می باشد که در ادامه همین فصل آورده خواهد شد...

برخی از خواص فیزیکی HF در جدول (1-4) آورده شده است: با توجه به جدول فوق می توان به چند نکته مهم دست پیدا نمود: یکی فشار بخار پائین، دیگری محدوده مایع بودن زیاد و در نهایت نیز بالا بودن ثابت دی الکتریک این ماده می باشد. همچنین می توان نتیجه گیری نمود که ویسکوزیته مایع HF در مقایسه با ویسکوزیته آب، پائین تر بوده و حتی از ویسکوزیته سایر هالوژن ها هم کمتر می باشد. این مطلب موضوعی را مشخص می کند که: شبکه پیوندی سه بعدی H همانند آنچه که در مورد آب و یا اسید سولفوریک و یا اسید فسفریک، مشاهده می نمایم در اینجا وجود ندارد. در هر حال باید به خاطر داشت که ویسکوزیته HF در صفر درجه سانتیگراد محاسبه شده است، یعنی در دمای حدود 80 درجه بالاتر از نقطه ذوب و حدود 20 درجه سانتیگراد زیر نقطه جوش این ماده. یک مقایسه دیگر در دمای 5/62°C- نشان می دهد که مقدار ویسکوزیته، 772/0 سنتی پویس می باشد در حالی که آب در دمای 20°C، ویسکوزیته ای در حدود یک سنتی پویس را خواهد داشت.

پیوند هیدروژنی، همچنین مسئول پیوستگی مولکول های HF در فاز بخار می باشد. دانسیته بخار بالای مایع HF، دارای مقداری ماکزیم در 34°C- یعنی 86 خواهد بود و این دانسیته در فشار اتمسفر از 86، به 58 در 25°C و در نهایت به مقدار 6/20 در 80°C خواهد رسید. دانسیته بخار مونومری H در آن شرایط، حاصل تقسیم 0063/20 به 0158/2 یعنی 925/9 خواهد بود. این نتایج حاصل تحقیقات انجام گرفته توسط اشعه مادون قرمز و با انکسار الکترونی می باشد. نتیجه دیگری که از این تحقیق به دست می آید این است که:

مولکول های HF گازی شکل، به صورت یک مخلوطی که در حال تعادل بوده و از مجموعه مولکول های تکمی و یا حتی 6 تایی می تواند وجود داشته باشد، تشکیل شده است و این حالت تکمی و یا چندتایی حاصل دما و فشار حاکم بر سیستم خواهد بود: و ساختمان کریستالی HF نشان می دهد که پلیمرهای موجود به شکل یک تغییرات زیگزاگ با پیوند بین فلوئور به طول 249 Pm و با زاویه ای در حدود 1/120° ظاهر می شود.

انرژی مورد نیاز برای شکسته شدن پیوند بین مولکول های HF بیشترین مقدار را در بین هالوژن ها داشته و این انرژی به KJ / mol 574 خواهد رسید.

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

موارد استفاده HF

فلوئورید هیدروژن بدون آب برای اولین بار و در ابتدا در سال 1931 در مقیاس صنعتی در آمریکا تولید گردید. پس از آن نیز در سال 1942 میلادی توسط کشور انگلستان و امروزه نیز در کشورهای زیادی کار تولید این ماده انجام می پذیرد...

میزان محصول تولید شده همه کشورهای به همراه آمریکا بیش از 300 هزار تن در سال می باشد و در آینده تخمین زده می شود تا یک میلیون تن افزایش پیدا نماید.

در سال 1979 قیمت هر کیلو گرم از HF حدود 1 دلار بود و برای اسید 70 درصدی آن، حدود 75/0 دلار برای هر کیلوگرم پرداخت می گردید. حمل ماده HF توسط کشتی، در مخازنی به ظرفیت 20 تا 91 تن انجام می پذیرد و این ماده سپس به مخازن استیلی با ظرفیت 8 تا 900 کیلوگرم انتقال داده خواهد شد (مخازن مورد استفاده در انگلیس 7/2 تا 635 کیلوگرم است). بطری های 340 گرمی HF، با غلظتی در حدود 70 درصد اسید، در واگن ها و کامیونهای با ظرفیت 32 تا 80 تن انتقال داده می شوند. در ابتدا، از ماده فلوئورید هیدروژن در تولید کلر و فلوئورکربن جهت واحدهای سرما سازی استفاده می شد و همچنین با توجه به نقطه جوش آن و خواص این ماده، در انجماد سازی گازها نیز مورد استفاده قرار می گرفت.

تولید زیاد محصولات آلومینیومی در سالهای 1935 تا 1940 و در آمریکا باعث شد تا این ماده صرفاً جهت کارهای سرماسازی مورد استفاده قرار نگیرد و با مصرف در این کارخانه ها باعث ایجاد تعادلی جهت موارد استفاده خود گردید به طوریکه مصرف HF برای این دو نوع استفاده ، به ترتیب 37 و 40 درصد بود و لذا حدود 77 درصد از محصول HF برای این دو صنعت عظیم مورد استفاده واقع گردید . علاوه بر موارد ذکر شده حدود 7 درصد دیگر جهت سایر فرآیندهای آلومینیوم و نیز 5 درصد هم برای کاتالیزورهای آلکیلاسیون در صنایع نفت و 4 درصد جهت قطعه شویی صنایع استیل و 7 درصد باقیمانده نیز جهت مصارف سنتی استفاده می شود (مثل کار بر روی شیشه و تولید لامپ برق و تیوب تلویزیون و ساخت نمکهای فلئورید) .

شاید استفاده 40 هزار تن از محصول HF در هر سال و در سطح جهان جهت ساخت ترکیبات دیگری از جمله و باشند که در ابتدا با واکنش HF می توان به رسید و سپس با افزایش گاز فلئور به دست پیدا نمود (این واکنش ها بعداً ذکر خواهند گردید) . خاصیت خوردگی طبیعی HF و محلول آبی این اسید ، باید در هنگام کار کردن با آن مد نظر قرار گیرد . سیمای آشکار سوزاندن HF بر روی پوست بدن ، با یک زخم دردناک شروع می شود و واکنش تدریجی این ماده بر روی پوست با کاهش هیدروژن و ایجاد PH کم و اثر سمی مخصوص حاصل از غلظت بالای یون های فلئور همراه خواهد بود . این عمل باعث می شود تا از بافت بدن جدا شده و به صورت ماده ظاهر شود و بدین وسیله با کاهش تدریجی در بدن و اضافه شدن در بافت به نهایت اثر نامطلوب خود خواهد رسید . اثر سوختگی HF بر روی پوست بدن می تواند توسط شستن با آب ، آنهم به مدت 15 دقیقه متوقف شود . در عین حال برای جلوگیری از ادامه واکنش HF با بافت بدن ، می توان علاوه بر شستن ، موارد زیر را نیز با توجه به موقعیت و میزان سوختگی مورد عمل قرار داد :

1- غوطه ور نمودن عضو آسیب دیده در محلول سرد ، یا استفاده از ذرات مرطوب آن .

2- تزریق زیر جلدی از یک محلول 10 درصدی گلوکونات کلسیم .

3- جراحی قسمت آسیب دیده در سوختگی شدید ناشی از HF .

در این زمینه خاطر نشان می سازد که توجهات پزشکی کاملاً ضروری خواهد بود حتی اگر اثر ناچیزی از آن ظاهر شده باشد . زیرا اثرات مخرب بعدی را ممکن است به دنبال داشته باشد .

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

روش های تولید HF

فلئورید هیدروژن بدون آب اغلب بوسیله یک واکنش ، بین اسید سولفوریک با غلظت حداکثر 95 درصد ، روی پایه اسیدی فلوریت با غلظت بیش از 98 درصد ساخته می شود .

(1-1) واکنش ذکر شده در فوق ، گرماگیر بوده و برای انجام این واکنش و بالا بردن راندمان کار ، می بایست گرمای مورد نیاز به فرآیند انتقال پیدا نماید .

واکنش فوق در مدت 30 تا 60 دقیقه و در دمایی در حدود 200 تا 250 درجه سانتیگراد صورت خواهد پذیرفت . چنانچه فلوریت موجود در واکنش دارای مقداری ناخالصی از عنصر سیلیس باشد ، این عنصر و جزء ناخالصی ، باعث می شود تا 6 مول از محصول اصلی یعنی HF به ازای هر مول از اکسید سیلیسیم یعنی با انجام واکنش مضر و زاید ، به هدر رفته و با تولید و نیز از راندمان واکنش مورد نیاز به شدت بکاهد . لذا استفاده از ماده خالص ، به همراه دمای مورد نیاز برای انجام واکنش باعث افزایش راندمان واکنش خواهد گردید .

در یک واحد (برای نمونه 20 هزار تنی تولید HF) ، مقدار زیادی حرارت مورد نیاز خواهد بود که باید از طریق جداریه مخزن انجام واکنش به محلول انتقال پیدا نماید . برای این منظور از یک کوره استیل به طول 30 متر استفاده می شود که این کوره قابلیت چرخش یک دور بر دقیقه حول مخزن را دارد .

محصول گازی شکل ، در 100 تا 150 درجه سانتیگراد از مخزن خارج شده و پس از آن طی مراحل مختلفی به شکل جامد ، مایع و یا ناخالصی های گازی شکل تبدیل می شود . آنچه که به مایع تبدیل می شود محصولی با خلوص 99 درصد است که طی مراحل بعدی

تقطیر به خلوص 9/99 درصد خواهد رسید . از نظر خوردگی و ایمنی کارخانه ، باید مقررات خاصی را اعمال نمود زیرا HF تولیدی بسیار خورنده و سمی بوده ، علاوه بر آن ، دمای واکنش نیز بالا می باشد .
HF همچنین می تواند توسط یک فرآیند مرطوب و با استفاده از فلوراپانیت و تبدیل آن به اسید فسفریک تولید شود ، اما وجود ماده که با تولید و به شدت از راندمان واکنش و تولید HF خواهد کاست ، باعث می شود تا این فرآیند ، غیر اقتصادی به حساب آید (2-1) (3-1) محلول آبی مقداری از ماده تولید شده در واکنشهای فوق می تواند از نظر تجاری مورد استفاده واقع شود ، اما باید در نظر داشت که حدود 500 هزار تن از این ماده توسط کارخانه اسید فسفریک US بطور سالانه دور ریخته می شود که اگر بر اساس واکنشهای انجام شده بخواهیم معادل آن را بدست آوریم ، یعنی مقدار یک میلیون تن از فلوریت بدست آمده که می توانست برای تولید HF مورد نیاز استفاده شود .

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

تهیه و تولید گاز فلوئور F2

تنها روش منطقی تولید گاز فلوئور ، روش اصلی مویسان می باشد که بر اساس الکترولیز محلول KF در محلول غیر آبی HF استوار است . . .

مویسان یک نسبت مولی 1 به 3 را برای KF و HF به کار برده است ، اما این نسبت ، به فشار بخار بالایی از HF نیاز خواهد داشت و باید این واکنش و عمل الکترولیز محلول فوق در دمایی حدود 24°C - صورت پذیرد .
امروزه نسبت های مولی الکترولیت مورد نیاز برای الکترولیز ، نسبت 1 به 2 و یا یک به یک از مخلوط ذکر شده بکار گرفته می شود که البته در این حالات بر خلاف نسبت 1 به 3 ذکر شده ، دمای مورد نیاز برای فرآیند الکترولیز به ترتیب 72 و 240 درجه سانتیگراد خواهد بود .

درضمن در این حالت فشار بخار HF نیز ، کم می باشد . مطابق آنچه که گفته شد معلوم می شود که این واکنش ها در ژنراتورهای تولید فلوئور در دمای پائین (72) و یا دمای بالا (240) صورت خواهد گرفت . پیل های دمای پائین معمولا استفاده بیشتری دارند و از پیل های دمای بالا به دلیل مزایای پیل های دمای پائین ، استفاده چندانی به عمل نمی آید . این چهار مزیت به ترتیب زیر می باشند :

- 1- فشار بخار HF در بالای پیل دمای پائین ، نسبت به دمای بالا ، کمتر است .
- 2- در این پیل ها خوردگی کمتری صورت می گیرد .
- 3- طول عمر آند پیل های دمای پائین ، کمتر است .
- 4- ترکیبات الکترولیت بدون اینکه اثری بر روی بازدهی و یا خراب کردن فعالیت آن داشته باشد می تواند در محدوده زیادی تغییر پیدا نماید .

خاصیت خوردگی بالای الکترولیت مورد استفاده در این پیل به همراه قدرت اکسید کنندگی بالای گاز فلوئور تشدید خواهد شد و مشکلات متعددی را در حین کار کردن به وجود خواهد آورد ، بویژه موقعی که این خاصیت خوردگی و اکسید کنندگی توسط قابلیت انفجار گاز فلوئور

با گاز هیدروژن آمیخته شود . لذا برای حذف عمل انفجار پیل توسط گازهای نامبرده شده ، می باید در طول فرآیند الکترولیز این دو گاز از یکدیگر جدا در نظر گرفته شوند و توسط یک مانع از اختلاط آن دو ، جلوگیری به عمل آید .

با عدم دقت در روغن کاری و نیز گریس کاری و چرب نمودن پیل و همچنین جلوگیری نکردن از واکنش مواد قابل اشتعال ، باید منتظر یک آتش سوزی شدیدی باشیم .

از دیگر خطرات موجود در ژنراتورهای تولید گاز فلوئور ، می توان از شکل گیری یک انفجار توسط ترکیبات گرافیت فلورین در آند را نام برد . البته باید در نظر داشت که بر همه این مشکلات می توان غلبه پیدا نمود و با رعایت موارد ایمنی ، در آزمایشگاه و همچنین در صنعت ، می توان این گاز را با اطمینان کامل تولید نمود . نوعی از ژنراتورها دارای یک دیگ استیل به عنوان کاتد و نیز الکترولیت $KF \cdot 2HF$ می باشند .

دمای پیل حدود 80 تا 100 درجه سانتیگراد بوده و تنظیم دما تا این حد توسط یک جداره صورت می گیرد . باید در نظر داشت که در ابتدای کار و همزمان با شروع فرآیند الکترولیز ، می بایست دمای مورد نیاز و حرارت لازم به الکترولیت و پیل داده شود ، تا به حد مورد نیاز برسد اما پس از شروع فرآیند و با آزاد سازی انرژی ، حرارت تولید شده باید از پیل دفع گردد تا در حدود 80 تا 100 درجه سانتیگراد ، ثابت باقی بماند . وظیفه جداره ، انجام دو عمل تامین حرارت در آغاز و دفع آن پس از شروع کار و در حین فرآیند میباشد که توسط یک خنک کننده ، دما از جداره به آن منتقل شده و به بیرون هدایت خواهد شد .

آند مربوطه در این پیل ، از یک میله مرکزی از جنس کربن غیرگرافیتی تشکیل شده است و همانگونه که گفته شد برای جلوگیری از اختلاط گازهای هیدروژن و فلوئور که هر دو محصول فرآیند الکترولیز می باشند ، یک پرده در روی الکترولیت وجود دارد که مانع از آمیخته شدن این دو گاز با یکدیگر می شود .

برای اطمینان خاطر از عدم مخلوط شدن گازهای حاصل شده ، باید پرده به کار رفته ، به زیر سطح الکترولیت فرو برده شود و در این میان دما نیز به طور خودکار تنظیم خواهد گردید . جهت تنظیم سطح سیال الکترولیت ، از یک کنترل کننده سطح با عمل اضافه کردن محلول غیر آبی HF استفاده می گردد .

ژنراتورهای آزمایشگاهی معمولاً در جریان 10 تا 50 آمپر فعالیت میکنند حال آنکه در پیل های صنعتی تولید F_2 ، جریان 4000 تا 6000 آمپر و نیز ولتاژ 8 تا 12 ولت به کار گرفته خواهد شد . یک پیل

تولید F2 در نوع قدرتی خود ، دارای ابعاد (3 8/0 6/0) متر بوده و وزنی در حدود 1 تن الکترولیت را تحمل خواهد نمود . همچنین توانایی آن را دارد که 12 مجموعه آند را در خود جای دهد که هر دو آند در يك مجموعه میتواند 3 تا 4 کیلوگرم گاز فلئور را در هر ساعت تولید نماید .

بدین ترتیب يك واحد بزرگ تولید فلئور میتواند 9 تن مایع را در هر روز تولید نماید . کل تولید سالیانه گاز فلئور در آمریکا و کانادا در حدود 5000 تن می باشد . مخازن نگهداری فلئور در اندازه های مختلفی همچون 230 گرم تا 7/2 کیلوگرم وجود دارد و مایع F2 نیز در مخازن 27/2 تنی معامله می گردد . از آنجائیکه در دما و فشار معمولی فلئور به صورت فاز گازی شکل ظاهر خواهد شد ، لذا برای نگهداری آن به صورت مایع و حمل شدن آن توسط مخازن مایع ، باید از مایع نیتروژن که دارای نقطه جوش 8 درجه زیر فلئور می باشد استفاده نمود . البته برای اینکه بتوان فلئور را در دمای پائین تري حمل نمود می توان آن را به صورت ترکیب درآورد که این ماده دارای نقطه جوش 7/11 درجه سانتیگراد می باشد و پس از حمل آن ، به محل مورد نظر و تجزیه گاز فلئور را مجددا استخراج نمود . در حال حاضر 70 تا 80 درصد محصول تولید شده گاز فلئور برای تولید در کارخانجات فرآوری و غنی سازی اورانیوم برای تولید سوخت مورد نیاز در راکتورهای قدرت نیروگاه های هسته ای مورد استفاده واقع می شود .

بحث تولید و موارد استفاده آن در صنعت غنی سازی اورانیوم در فصل های بعد توضیح داده خواهد شد . ماده دیگری که از گاز فلئور به دست می آید می باشد که به عنوان يك دي الكتریک خوب در صنعت شناخته شده است .

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)

تاریخچه تولید HF

در این بخش ابتدا توضیحات جامع و مفیدی در مورد تاریخچه ، خواص و پیدایش فلئور داده خواهد شد ...

همانگونه که می دانیم موضوع اصلی بحث این کتاب یعنی فلئورید هیدروژن (HF) ، یک هالوژن می باشد که دانستن خواص عمومی این ترکیب به طور حتم اطلاعات مفیدی را در مورد این ماده خاص به ما خواهد داد .

ترکیبات هالوژن بیش از 200 سال است که بحث توسعه تولید و خواص آنها چه از نظر علمی و تئوری و چه در واقعیت و از نظر تجربی مورد توجه واقع شده است . از مطالعات انجام گرفته در این زمینه که در گذشته ثبت شده است می توان موارد عمده زیر را برشمرد :

1- در سال 1670 میلادی ، شخصی به نام (H.Schwanhard) (Nurnberg) دریافت که ترکیب شدن فلئورید کلسیم () با یک اسید قوی تولید بخار HF می نماید که این بخار تولید شده به مراتب قوی تر از اسیدهای شناخته شده تا آنروز بود و می توانست بر روی شیشه اثر گذاشته و در تزئین و کار با شیشه مورد استفاده قرار گیرد .

2- A.-M. آمپر به شخصی به نام H.Davy که پیشنهاد نام گذاری یون کلر را به کلرین داده بود اعلام کرد که می توان برای فلئور نیز در ترکیباتی همچون و یا HF عبارت فلورین را در نظر گرفت . این پیشنهاد در 12 آگوست سال 1813 یعنی حدود 200 سال پیش مطرح گردید

3- شخصی به نام H.Moissan ، گاز F2 را از ترکیب HF / KHF2 در 26 ژوئن سال 1906 میلادی به وسیله الکترولیز پس از 70 سال تحقیق و عدم حصول نتیجه گیری توسط سایر افراد ، بدست آورد (گیرنده جایزه نوبل در شیمی در سال 1906) .

4- اولین محموله بدون آب فلئورید هیدروژن (HF) در آمریکا و در سال 1931 حمل گردید .

آنچه در بالا ذکر شد خلاصه ای بود از صدها و هزاران تحقیق انجام گرفته و روند توسعه علم آن ، که از ابتدا تا نتیجه گیری آورده شده است . خواص بسیار مضر و سمی بخار HF و ترکیبات حاوی آن بعد از آنکه Schwanhard این ماده را برای تزئین و نقش گذاری روی شیشه به کار برد معلوم گردید . چنانچه اسید هیدروفلوریک با پوست دست و یا هر نقطه ای از بدن در تماس باشد ، به شدت آن را دچار سوختگی خواهد نمود و چنانچه بخواهیم آنرا هیدرولیز نماییم به دلیل سمی بودن این ماده ، احتیاط بسیار شرط کار خواهد بود .

بیشترین غلظت مجاز گاز HF در محیط اطراف نباید بیشتر از 2-3 ppm باشد در حالی که غلظت 10 ppm از HCN حد آستانه سمی بودن سیانور تشخیص داده شده است . این مسئله خود گواه این مدعاست که اهمیت رهاسازی و انتشار گاز HF در محیط بسیار زیاد می باشد و خطرات ناشی از وجود آن در هوای مورد استشمام ، قابل جبران و یا اغماض نیست .

ترکیب آزاد HF در محیط به خودی خود اثر سمیت بیشتری دارد و

حداکثر مقدار مجاز آن برای 8 ساعت استنشاق در روز نباید بیش از 1/0 ppm در نظر گرفته شده باشد ، زیرا پس از 8 ساعت کار و در معرض قرار داشتن این ماده ، باعث می شود تا حجم عظیمی از بخارات سمی این گاز وارد ریه شده و باعث از بین رفتن سلولهای آن شود (حدود 22 لیتر هوا در هر دقیقه) . از طرف دیگر وجود مقدار کمی از یون فلوئور در آب آشامیدنی اثر بسیار مطلوبی در جلوگیری از پوسیدگی دندان خواهد داشت .

این مطلب توسط H.T.Dean و همکارانش در ابتدای سال 1930 به جهانیان ارائه گردید ، در حالیکه برای سالهای متمادی بسیاری از کشورها غلظت یون کلرید را در آب آشامیدنی کشورشان در حدود 1 و یا حتی زیر آن نگه داشته می داشتند . به هر حال غلظت 2-3 ppm فلوئور در آب باعث می شود تا لکه های قهوه ای رنگ دندان بر طرف شود اما در غلظت بیش از 50 ppm اثرات آن مخرب خواهد بود .

برگرفته از کتاب (بررسی تولید و انتشار سم HF در فرآیند غنی سازی اورانیوم)