

306345



PATENTE DE INVENCION

=====

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"METODO DE PREPARACION DE PARTICULAS COMPACTIBLES, DE
ALTA DENSIDAD, DE DIOXIDO DE URANIO".

- - - - -

Solicitante: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Enti-
dad norteamericana, con domicilio en GERMANTOWN,
MARYLAND (U.S.A.).-

- - - - -

Inventores: D. Leon E. Morse, D. Kenneth H. McCorkle y D.
Charles E. Schilling, todos ciudadanos americanos.

- - - - -

306346



5. Nuestra invención se refiere a los materiales combustibles para reactores nucleares, y más particularmente a un método de preparación de partículas de dióxido de uranio de alta densidad adecuadas para ser fabricadas mediante compactación vibratoria.

10. El dióxido de uranio es útil como material combustible para varios tipos de reactores nucleares. En las preparaciones anteriores de materiales combustibles se ha empleado normalmente el UO_2 en forma de bolitas aglomeradas encerradas en un revestimiento protector metálico. La fabricación de este tipo de elemento combustible ha venido efectuándose mediante la preparación del UO_2 en forma de polvo aglomerable, granulando y comprimiendo el UO_2 para obtener pellas o bolitas, aglutinando las bolitas a alta temperatura y moliendo o triturando las bolitas aglomeradas. En este proceso resultan muy altos los costes de mano de obra y equipo. Además, algunos de los pasos de fabricación no son practicables por operación remota detrás de una densa protección, cosa necesaria para el material combustible tratado, por causa de la formación de isótopos del uranio.

15. Un método alternativo capaz de reducir sensiblemente los costes del tratamiento, es la fabricación por compactación vibratoria. En este método, los elementos combustibles UO_2 se fabrican simplemente combinando las partículas de UO_2 de las dimensiones especificadas en el recipiente de combustible, que es normalmente un cilindro metálico alargado, y sometiendo a vibración este recipiente. Los costes de equipo y trabajo se reducen a un mínimo, y se facilita la operación a distancia. La densidad obtenida, (cerca del 90 por ciento de la teórica) es menor que para los elementos del ti-

306346



po bola-aglomerada, pero se realiza un ahorro económico general por causa de los costes más bajos de fabricación. Se emplea una distribución dimensional de partículas que incluye normalmente dos o tres fracciones de medidas especificadas en la compactación vibratoria del UO_2 . Una distribución preferida de las dimensiones de las partículas, es como sigue: del 55 al 65 por ciento en peso, gruesas, (-malla -10, +16 de la Serie de Cedazos de Estados Unidos); del 10 al 35 por ciento en peso, medianas (malla del -70, +100) y del 15 al 30 por ciento de medida fina (malla del -200). El principal problema de este método es la preparación de las partículas del UO_2 de alta densidad, y particularmente, la fracción gruesa o de medidas milimétricas. La adecuada densificación de las partículas de UO_2 preparadas por los métodos anteriores, requiere el empleo de procesos a alta temperatura, tal como la fusión por arco, y estos procesos son difíciles de realizar mediante manejo remoto.

Partículas de óxido de torio adecuadas para la compactación vibratoria, han sido preparadas por un proceso llamado "sol-gel" en el que se forma un sol de óxido de torio conteniendo una proporción crítica de ión nitrato, el sol es evaporado a baja temperatura para producir fragmentos de gel los cuales son luego calcinados. Las partículas del producto muestran una alta densidad (cerca de un 99 por ciento de la teórica), un carácter vidrioso y unas dimensiones en la mayoría de sus partículas de un milímetro de diámetro. Este método es ventajoso por su fácil control, su adaptabilidad para operación a distancia y la relativamente baja temperatura de ignición. Han sido preparados también mezclas de óxidos de torio-uranio mediante la incorporación de hasta 10 átomos por ciento de uranio exava-

306346



- lente en el sol de óxido de torio. Sin embargo, este método, no ha tenido éxito para óxidos que contuvieran mayores proporciones de uranio debido a la dificultad en mantener un sol estable y por causa también de la segregación del uranio
5. del torio. Se han realizado intentos de aplicar este método al óxido de uranio mediante la formación de un sol de óxido de uranio tetravalente partiendo de oxalato uranoso calcinado, evaporando el sol y tratando en el horno los fragmentos resultantes, todo ello bajo atmósfera no oxidante. Sin embargo,
10. no se ha obtenido en el producto la densidad requerida, probablemente por causa del carbón residual desprendido en la descomposición del oxalato y a la evolución de los cloruros empleados en la formación del sol debido a las altas temperaturas durante la fase de tratamiento en horno.
15. Es por tanto un objeto de nuestra invención el proveer un método de preparación de partículas UO_2 adecuadas para la fabricación de elementos combustibles mediante compactación vibratoria.
- Otro objeto es proveer un método para la preparación de partículas de UO_2 de alta densidad y dimensiones milimétricas.
20. Todavía otro objeto es la provisión de un método de preparación de dichas partículas el cual se presta a la operación a distancia.
25. Otros objetos y ventajas de nuestra invención se pondrán en evidencia en la descripción detallada que sigue y en las reivindicaciones.
- De acuerdo con nuestra invención, las partículas de UO_2 de alta densidad son preparadas precipitando el
30. óxido hidratado de uranio (IV) coloidal en una solución de uranio tetravalente bajo atmósfera no oxidante, separan

306346



24

- do el óxido precipitado de la solución restante mientras se mantiene el uranio en estado tetravalente, calentando el precipitado hasta que se seque en atmósfera no oxidante y a una temperatura inferior a 130°C, manteniendo la temperatura por debajo de los 100°C hasta que el precipitado haya pasado por un estado pastoso, y cociendo los fragmentos resultantes a una temperatura de al menos 1050°C en atmósfera no oxidante. Las partículas resultantes son parecidas a las partículas sol-gel de torio en su alta densidad, carácter vidrioso y dimensiones. Este proceso se presta bien para operación remota, y se obtienen partículas de alta densidad a temperatura relativamente baja. Después de una simple clasificación de medidas, estas partículas pueden ser tratadas por compactación vibratoria para formar los elementos de combustible.

- El óxido coloidal hidratado de uranio (IV) es precipitado por la adición de un reactivo alcalino en una solución acuosa conteniendo uranio tetravalente. El uranio tetravalente puede ser suministrado en la forma de una sal orgánica tal como el formiato uranioso, u obtenido por reducción del uranio hexavalente en solución. Como quiera que la fuente más común de uranio es la solución de nitrato de uranilo obtenida en el disolvente de purificación y extracción, es preferible preparar el uranio tetravalente por reducción de una solución de nitrato de uranilo. La reducción puede ser efectuada ajustando el contenido de nitrato al nivel deseado, disponiendo un catalizador de platino y un agente inhibidor de nitritos en la solución, e introduciendo hidrógeno gaseoso. La concentración de uranio en la solución de nitrato de uranilo no es crítica, pero es preferible 0.5 mo-

306346



- lar de U(VI) aproximadamente. El contenido de nitrato es ajustado para satisfacer el requerimiento estequiométrico para la formación de nitrato uranoso, es decir, una relación de 4 a 1 de NO_3^- a U^{+6} , siendo preferible un ligero exceso para evitar la precipitación durante la reducción.
5. El nitrato puede ser convenientemente suministrado por la adición de ácido nítrico. Se dispone como catalizador de una pequeña cantidad de platino, por ejemplo, 0.001 molar de ácido cloroplatínico. Para evitar la reoxidación del uranio por el nitrito normalmente presente con el nitrato, se
10. adiciona a la solución un inhibidor de nitritos. Con preferencia, resulta adecuada para este objeto la urea, en la proporción de 0.25 a 0.3 molar. Se introduce un reactivo alcalino en la solución resultante de uranio tetravalente,
15. con preferencia, en proporción suficiente para situar el pH en un valor de 5 a 6, para precipitar el óxido hidratado de uranio (IV). Aunque puede emplearse cualquier reactivo alcalino, resulta preferible el empleo del hidróxido de amoníaco o la hidrazina por su fácil eliminación en las etapas
20. subsiguientes de lavado y cocido al horno. La exclusión del oxígeno es crítica para evitar la formación de uranio exavalente durante la precipitación, debiendo disponerse a este objeto una atmósfera de gas inerte, como por ejemplo el helio.
25. El precipitado tiene la forma de un material gelatinoso compuesto de partículas coloidales. Para separar los constituyentes iónicos, el precipitado es lavado profundamente con agua, pues en otra forma, los materiales residuales iónicos producirían una aglomeración indeseable durante
30. el secado. El oxígeno es también excluido en esta etapa,

306346



prefiriéndose el empleo de atmósfera inerte. El precipitado puede ser separado por centrifugación y decantación o por filtración. La filtración resulta facilitada manteniendo el pH de la papilla precipitada en un valor de 5 a 6.

5. Es también posible el formar un sol estable mediante un estrecho ajuste del contenido inónico en el agua que contiene el óxido precipitado. Las condiciones exactas necesarias para un sol estable no han sido establecidas, pero, no obstante, no es crítica la formación de un sol para obtener los fragmentos de óxido con las propiedades deseadas. En el caso de que se forme un sol estable durante el lavado, el sol es evaporado en la misma forma que el precipitado gelatinoso. Un sol de óxido de uranio tetravalente formado en forma distinta a la del material precipitado, podría ser también evaporado en esta forma para producir fragmentos gel, pero no ha sido desarrollado un método reproducible para la formación de dicho sol sin recurrir al empleo de agentes peptonizadores indeseables, tales como los cloruros.
- 10.
- 15.
20. El precipitado coloidal lavado es secado luego en condiciones controladas para obtener los fragmentos de gel. La temperatura de secado es mantenida por debajo de 100°C, y con preferencia entre los 75°C y 90°C, hasta que el óxido haya pasado por la etapa pastosa y se hayan formado fragmentos discretos. La temperatura puede ser incrementada entonces a unos 125 ó 130°C hasta que se haya eliminado la mayor parte de la materia volátil residual. En esta etapa es también crítica la ausencia de oxígeno, debiéndose trabajar bajo atmósfera inerte. Los fragmentos de óxido resultantes, son luego densificados por tratamiento a eleva
- 25.
- 30.

306346



da temperatura. Se requiere una temperatura de al menos 1050°C, siendo preferible que se encuentre comprendida entre 1050 y 1150°C. Operando a temperaturas más altas no se obtiene mayor densificación, y en cambio aumentan los problemas de la operación. En un procedimiento preferido, se aumentó primero la temperatura lentamente, es decir, a un promedio que no exceda de los 100°C a 300°C por hora, hasta alcanzar una temperatura aproximada de 500°C, incrementándola luego hasta el valor máximo citado anteriormente. El oxígeno es excluido de nuevo y se emplea atmósfera inerte o reductora. Es preferible el empleo de un gas inerte, como el argón conteniendo hidrógeno en concentración no explosiva, por ejemplo, al 4 por ciento.

Las partículas resultantes muestran un aspecto vídrio con una característica de resistencia de los óxidos comprimibles y una densidad de un 97 a un 98.5 por ciento de la teórica. El tamaño de la mayoría de las partículas es de más de un milímetro, medida que puede ser empleada como la fracción gruesa en la compactación vibratoria. Las fracciones mediana y fina pueden ser obtenidas mediante la trituración, por ejemplo, mediante la molienda en molino de bolas de las partículas milimétricas.

Es de observar que la sustancial exclusión del oxígeno es importante en todos los pasos descritos anteriormente. El uranio exavalente interrumpe la densificación de las partículas durante el tratamiento en horno, formándose una textura granular en lugar del material de carácter vídrio. A parte de la menor densidad, las partículas tienden a la erosión y al agrietamiento durante la compactación. La extensión en la cual se hace inadecuado el producto por

306346



- causa del uranio exavalente, depende de la etapa particular en que se produzca la oxidación. Por ejemplo, la oxidación del precipitado finamente dividido es la más perjudicial, siendo la oxidación máxima permisible en esta etapa la del
5. 2 ó 3 por ciento, pero cuando la oxidación tiene lugar en la solución de uranio tetravalente son permisibles mayores cantidades de uranio exavalente, hasta alcanzar 10 moles por ciento. Para reducir al mínimo la oxidación es preferible el empleo de "cajas-secas" para cada uno de los pasos del
10. proceso.

Nuestra invención quedará mejor ilustrada por medio de los ejemplos específicos siguientes:

EJEMPLO I

15. Se prepararon partículas densas de UO_2 partiendo de formiato uranoso mediante el siguiente procedimiento. Se colocaron quince mililitros de solución de formiato uranoso en cada uno de los ocho tubos de 35 ml. Cuatro de las muestras fueron precipitadas con hidróxido amónico y las otras cuatro con hidrato de hidrazina. En cada uno de los casos
20. se formó un precipitado verde-negro gelatinoso. Los precipitados fueron separados por centrifugación y fueron lavados en agua desoxigenada y nuevamente centrifugados. Después fueron secados bajo un vacío ligero con un caudal bajo de argón durante un periodo de 3 días, incrementando gradual-
25. mente la temperatura desde $27^{\circ}C$ a $120^{\circ}C$. Una entrada de aire por la puerta del secador ocasionó la oxidación de algunas muestras. Las no oxidadas fueron tratadas en horno y atmósfera de hidrógeno a una temperatura de hasta $450^{\circ}C$ con un promedio de aumento de $100^{\circ}C$ por hora, y luego, también en
30. atmósfera de hidrógeno a $1045^{\circ}C$ durante 4 horas. La densi-

306348



- dad en desplazamiento de tolueno de las partículas no oxidadas fué de 10.68 gramos por centímetro cúbico, o 97.4 por ciento de la teórica. Las dimensiones de las partículas fueron en su mayor parte de uno a dos milímetros de diámetro,
5. y las partículas mostraron el aspecto vidrioso característico de los óxidos compactibles.

EJEMPLO II

- Se prepararon partículas de UO_2 partiendo del nitrato de uranilo mediante el procedimiento siguiente:
10. 0.5 molar U(VI) - 2.0 molar HNO_3 - 0.033 molar de solución de urea fué sometida a reducción haciendo burbujear hidrógeno gaseoso a través de la solución en presencia de un catalizador de 0.004 molar de platino para producir una solución de nitrato uranoso $U(NO_3)_4$. El óxido uranoso hidratado
15. fué precipitado por adición de un volúmen igual de 3.0 molar de solución de hidróxido amónico en un dispositivo de mezcla instantáneo. El precipitado fué recogido y lavado con agua hervida mediante centrifugación y decantación. El precipitado lavado fué dejado secar durante toda la noche en
20. una corriente de helio a $80^{\circ}C$ para producir fragmentos de óxido. Los fragmentos fueron después calentados a razón de $200^{\circ}C$ por hora hasta los $400^{\circ}C$ en atmósfera de argón conteniendo 4 volúmenes por ciento de hidrógeno, y luego hasta $1100^{\circ}C$ en hidrógeno y luego mantenidos durante cinco horas.
25. El producto obtenido estaba formado por unos fragmentos negros brillantes, la mayoría de ellos de más de un milímetro de diámetro. La densidad de los fragmentos, determinada por el desplazamiento en tolueno, fué del 97.6 por ciento de la teórica.

306346



EJEMPLO III

Se preparó un nitrato uranoso reduciendo 0.5 molar de nitrato de uranilo - 2 molar de ácido nítrico - 0.083 molar de solución de urea conteniendo un catalizador de platino con hidrógeno, teniendo la urea la misión de impedir la reoxidación del uranio, La solución fué filtrada para retirar el platino suspendido, y se precipitó el óxido uranoso hidratado mezclando volúmenes iguales de la solución con una solución de 6 molar de hidróxido amónico en un dispositivo mezclador instantáneo. Los sólidos eran separados por centrifugación, y luego se les sometía dos veces a un lavado amasándolos con agua hervida y centrifugándolos. Luego se procedió al secado de éstos dejándolos durante una noche a una temperatura máxima de 120°C en atmósfera de argón de alta pureza. Los fragmentos resultantes fueron calentados a 200°C por hora hasta los 700°C en argón conteniendo 4 volúmenes de hidrógeno por ciento, y luego en hidrógeno a 1100°C durante 5 horas. El análisis del producto indicó una fórmula empírica de $UO_{2.003}$, un área de superficie de 0.005 metros cuadrados por gramo, una dimensión de partículas del 95 por ciento mayor que la malla 20 (840 micras) y una densidad del 97.3 por ciento de la teórica. Las micrografías electrónicas de los fragmentos no revelaron porosidades internas.

Puede verse por los ejemplos anteriores, que por el método de nuestra invención pueden prepararse partículas de alta densidad adecuadas para la compactación vibratoria.

Los ejemplos que anteceden son meramente ilustrativos y no deben interpretarse como limitadores del alcance de la invención, la cual queda solamente limitada según se indica en las reivindicaciones anejas.

306346



N O T A

La Patente de Invención que se solicita en España, por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "METODO DE PREPARACION DE PARTICULAS COMPACTIBLES, DE ALTA DENSIDAD, DE DIOXIDO DE URANIO", con prioridad de la Demanda en U.S.A. Serial No. 333.232, de fecha 24 de Diciembre de 1.963, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1ª.- Método de preparación de partículas compactibles, de alta densidad, de dióxido de uranio, que comprende la precipitación coloidal de óxido uranoso hidratado en solución acuosa bajo atmósfera no oxidante, separación del precipitado resultante del resto de la solución, lavado de dicho precipitado bajo atmósfera no oxidante, calentamiento de dicho precipitado hasta su desecación bajo atmósfera no oxidante y a temperatura por debajo de 130°C manteniéndose su temperatura por debajo de los 100°C hasta que dicho precipitado haya pasado de la etapa pastosa, y calentamiento de los fragmentos resultantes a una temperatura al menos de 1050°C en atmósfera no oxidante.
15. 2ª.- Método de preparación de partículas compactibles, de alta densidad, de dióxido de uranio, el cual comprende de la adición de un reactivo alcalino a una solución acuosa conteniendo iones de uranio tetravalente bajo atmósfera no oxidante por lo que se precipita óxido uranoso hidratado, separación del precipitado resultante del resto de la solución, lavado de dicho precipitado bajo atmósfera no oxidante, calentamiento de dicho precipitado hasta su desecación en atmósfera no oxidante y a una temperatura inferior a 130°C, manteniéndose
20. 25. 30.

306346



- dose dicha temperatura por debajo de 100°C hasta que dicho precipitado haya pasado por la etapa pastosa, y calentamiento de los fragmentos resultantes a una temperatura de al menos 1050°C en atmósfera no oxidante.
5. 3ª.- Método de preparación de partículas compactibles, de alta densidad, de dióxido de uranio, según la reivindicación 2ª en el que dichos iones de uranio tetravalente son suministrados por la reducción de iones de uranio hexavalente en solución acuosa conteniendo iones de nitrato.
10. 4ª.- Método de preparación de partículas compactibles, de alta densidad, de dióxido de uranio, según la reivindicación 2ª, en el que dicho reactivo alcalino es elegido en el grupo que consta de hidróxido amónico e hidrazina.
15. 5ª.- Método de preparación de partículas compactibles, de alta densidad, de dióxido de uranio, el cual comprende la formación de un sol de óxido de uranio tetravalente en solución acuosa conteniendo nitrato, calentamiento de dicho sol hasta su desecación en atmósfera no oxidante y a temperatura por debajo de 130°C, manteniéndose dicha temperatura por debajo de los 100°C hasta que el gel resultante haya pasado del estado pastoso, y calentamiento de los fragmentos resultantes de gel a temperatura de al menos 1050°C en atmósfera no oxidante.
20. 6ª.- "MÉTODO DE PREPARACION DE PARTICULAS COMPACTIBLES, DE ALTA DENSIDAD, DE DIOXIDO DE URANIO".
25. Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Noviembre 1.964
UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.