



PATENTE DE INVENCION

330550

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

S o b r e:

"METODO PARA LA PREPARACION DE SOLES DE URANIA ESTABLES"

- - - - -

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

- - - - -

Inventor: D. León E. MORSE.

- - - - -

- - -

-



La presente invención se refiere generalmente a métodos para la preparación de materiales combustibles nucleares de óxido, y más particularmente a un método para preparar sobres estables de uranio que son adecuados para incorporarse en materiales combustibles nucleares. La invención descrita en la presente se hizo en el curso de, o bajo un contrato con la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos.

Se ha demostrado ampliamente que el dióxido de uranio es un material combustible útil para varios tipos de reactores nucleares. El UO_2 puede incorporarse en la forma de pastillas y alojarse en una vaina metálica protectora, o puede suministrarse en fragmentos compactables y transformarse a elementos combustibles tubulares por medio de compactación vibratoria. Ha adquirido interés reciente un intento de incorporar el UO_2 en microesferas sólidas para utilizarse como combustibles para reactores. En una solicitud de Patente presentada el 24 de diciembre de 1.963, en U.S.A., a nombre de León E. Morse y otros para "Método para preparar partículas de dióxido de uranio compactable, de alta densidad", se describió un método en el cual se preparaban partículas de UO_2 de alta densidad mediante una técnica modificada de sol-gel, que eran altamente adecuadas para compactación vibratoria a la forma de elemento de combustible tubulares. Ahí, las partículas de UO_2 eran preparadas precipitando urania hidratada a partir de una solución de uranio tetravalente y separadas subsecuentemente y secadas a fragmentos de gel previamente a su incorporación en elementos de combustible tubulares por compactación vibratoria. Aunque este procedimiento produjo urania hidratada que fué altamente adecuada para compactación vibratoria a la forma de elementos de combustible tubulares, los intentos para preparar so

24 AGO



les de uranio estables mediante esta técnica no tuvieron éxito.

Es por lo tanto un objeto primario de esta invención proveer un método para preparar soles de urania estables.

5.- Es otro objeto proveer un método para preparar soles de urania que puedan utilizarse singularmente o, en mezclas con otros soles actínidos, en la fabricación de combustibles para reactores.

10.- Ahora, de conformidad con la presente invención, se ha encontrado que si se precipita urania hidratada a partir de una solución acuosa de nitrato uranoso a un pH de 6 a 7,3 bajo una atmósfera no oxidante, se filtra y se lava, la urania puede peptizarse para formar un sol estable por calentamiento de la torta de filtro lavada a una temperatura comprendida entre 60° y 80°C, hasta que se licúa. El solicitante ha encontrado, a di-

15.- ferencia de la toria y la plutonia, que pueden prepararse soles de urania estables, muy inesperadamente, sin dispersar la urania hidratada precipitada en algún líquido adicional. Aunque - el solicitante no desea establecer ningún límite a alguna teoría estricta, se cree que la concentración del nitrato en el -

20.- precipitado, cuando se precipita en una solución a un pH final comprendido entre 6 y 7,3, es suficiente resuspender el precipitado sólido por licuefacción de la torta de filtro calentada. A valores de pH mayores que 7,3, no era posible formar soles es-

25.- tables. Se cree que esto es atribuible al hecho de que la concentración de acetato residual del precipitado no es suficiente para peptizar la urania como un sol estable por licuefacción de la torta del filtro. A medida que el pH de precipitación disminuye, la concentración del nitrato del precipitado se incrementa; y se hace más difícil formar soles estables. En este as-

30.- pecto, se cree que la concentración de nitrato excede la esca-



- la de concentración requerida para obtener peptización satisfactoria, y el exceso de nitrato actúa como un agente floculante, destruyendo así el sol. Además, a medida que disminuye el pH de precipitación, el precipitado se hace lodoso, viscoso y difícil de filtrar. El pH se mantendrá en cualquier caso dentro de la escala de 6 a 7,3 durante el paso de precipitación, y preferiblemente entre 6,8 y 7,1.
- 5.- Se han preparado soles de urania solubles que tienen una relación molar típica de nitrato de uranio de aproximadamente 0,042. Con dichas relaciones molares bajas de nitrato a uranio, estos soles son adecuados para revolverse con otros soles tales como toria, zirconia, etc., en la relación deseada para la preparación de mezclas uniformes de estos materiales. Además, el sol de urania puede resolverse con tales soles en cualquier proporción deseada.
- 10.- Para realizar el procedimiento, la urania hidratada se precipita a partir de una solución acuosa que contiene uranio tetravalente por adición de un reactivo alcalino. La solución acuosa de uranio tetravalente puede ser suministrada en la forma de una sal orgánica tal como formiato uranoso o por reducción del uranio hexavalente en solución. El último es el que se prefiere, ya que la fuente más común de uranio es a partir de soluciones de nitrato de uranio obtenidas en el procesado para extracción con solvente de combustibles de reactor ya gastados. La reducción del uranio (VI) al estado tetravalente puede efectuarse por medio de una reducción con hidrógeno empleando junto con el mismo un catalizador de platino, tal como ácido cloroplatínico 0,001 molar, y un agente inhibidor de nitrito tal como por ejemplo de 0,25 a 0,3 molar de urea.
- 15.- Cuando se utilizan, la solución, después de que se completa la
- 20.-
- 25.-
- 30.-

24. AGO



- reducción, se filtra preferiblemente bajo una atmósfera inerte para separar el catalizador de platino previamente a la operación de precipitación. La concentración del uranio en la solución de nitrato de uranilo no es crítica, pero se prefiere uranio tetravalente en una cantidad de aproximadamente 0,5 molar. La concentración de nitrato se ajusta a manera de satisfacer el requerimiento estequiométrico para la formación de nitrato uranoso, es decir, relación de nitrato/uranio (VI) de 4 a 1, prefiriéndose un ligero exceso para evitar la precipitación durante la reducción.
- 5.-
- 10.-
- El reactivo alcalino puede comprender cualquier base fuerte. En esta selección se prefiere que la base seleccionada sea separada fácilmente y que no introduzca ningún ion interferente y para esto, se prefiere hidróxido de amonio. Según se indicó anteriormente, la cantidad de base es crítica para la práctica conveniente de esta invención, y debe ser de una cantidad suficiente para proveer un pH final de la solución comprendida entre 6 y 7,3, preferiblemente entre 6,8 y 7,1. Para aquellos expertos en el arte deberá ser aparente que, a fin de evitar la oxidación del uranio tetravalente al estado hexavalente, el oxígeno debe excluirse substancialmente durante esta operación de precipitación, así como en todos los pasos de proceso subsecuentes. Para esto puede emplearse convenientemente un gas inerte, tal como argón.
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-
- Después de que se precipita la urania hidratada, esta se separa del licor madre. Para esto, puede emplearse cualquier técnica de separación conveniente tal como por ejemplo filtración. De nuevo, debe emplearse una atmósfera inerte, tal como argón, para evitar la oxidación de la urania al estado hexavalente.

24 AS



La torta del filtro se lava en seguida con agua para separar cualesquiera materiales iónicos que pudieran interferir con la peptización de la urania por calentamiento.

- 5.- La temperatura a la cual se calienta el sólido de urania hidratada lavada (torta de filtro) para peptizar el sólido, es crítica en cuanto al hecho de que debe tenerse cuidado para asegurar que el sol formado no sea destruido por el calentamiento excesivo. Aunque podría ser posible formar un sol de urania estable a temperaturas tan altas como 100°C, hasta
- 10.- la fecha no se ha preparado un sol estable a dicha temperatura elevada; se cree que, debido a la inestabilidad inherente de dichos soles a temperaturas elevadas, podría ser muy difícil lograrlo desde un punto de vista del procedimiento, requiriendo numerosos pasos de calentamiento a pequeños incrementos para asegurar calentamiento uniforme en todo el sol. Será aparente, al realizar dicha operación de calentamiento, que la torta del filtro sufre licuefacción progresiva hasta que todo el sólido de urania es dispersado como un sol. Si la fase de calentamiento no se detiene en este punto, el sol puede ser destruido por calentamiento continuado con la torta de filtro pasando a través de una etapa "pastosa". Así, aunque a las temperaturas comprendidas entre 60° y 80°C y preferiblemente entre 60° y
- 15.- 65°C, el punto en el cual termina la fase de calentamiento puede determinarse fácilmente, a temperaturas mayores, es decir,
- 20.- superiores a 80°C, el punto final en el cual el sol puede calentarse sin destruirlo, se hace progresivamente más difícil de determinar. A temperaturas menores que aproximadamente 60°C, el tiempo requerido para la peptización se hace excesivamente largo, v.gr, requiriéndose aproximadamente dos semanas para la
- 25.- peptización a temperatura ambiente. La temperatura a la cual
- 30.-

24 AGO



- se calienta la torta de filtro para peptizar el sol de urania en cualquier caso será mantenida dentro de la escala de 60° a 80°C y preferiblemente entre 60° y 65°C. En este aspecto, será aparente que la aplicación moderada de calor para efectuar la peptización, junto con la escala de pH crítica anteriormente mencionada, son los aspectos clave para la preparación exitosa de soles de urania estables mediante este método. Será aparente que el tiempo de calentamiento requerido para la re-suspensión no es crítico, excepto que el tiempo debe ser adecuado para permitir una licuefacción completa de la torta del filtro. Se ha encontrado que los períodos de calentamiento de aproximadamente 5 horas son adecuados, requiriendo aproximadamente 1 hora para llevar el sistema hasta la temperatura deseada y una hora extra después de la licuefacción, para asegurar su terminación. Aunque el sol de urania preparado de conformidad con este procedimiento se ha encontrado que es muy estable, es decir, no se asienta esencialmente ningún sólido por reposo durante la noche, el sol puede centrifugarse para separar una pequeña cantidad de partículas mayores (más de una micra).
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-

- Los soles de urania estables pueden procesarse subsecuentemente a materiales combustibles para reactores. Por ejemplo, el sol de urania puede secarse a fragmentos de gel que pueden utilizarse para hacer elementos tubulares. Para esto, pueden emplearse temperaturas de secado menores que 100°C, preferiblemente de aproximadamente 90°C, hasta que la urania haya pasado a través de un estado pastoso y se hayan formado fragmentos discretos. Después, pueden emplearse temperaturas de secado de aproximadamente 125°C para completar la operación de secado, produciendo fragmentos de gel. Estos fragmentos de gel
- 25.-
- 30.-



24 AGO

pueden después densificarse por calcinación a temperaturas de aproximadamente 1100°C y utilizarse como materiales de partida para compactación vibratoria a elementos tubulares.

- 5.- Alternativamente, el sol de urania puede procesarse singularmente o como una mezcla con otros soles, a microesferas combustibles. Esto puede realizarse convenientemente haciendo pasar el sol a una columna formadora de esferas concurrentemente con un agente orgánico de secado, tal como 2-etil hexanol. Se encuentra una descripción completa de dicha columna en S. N. 385.813, presentada el 28 de julio de 1.964, en los nombres de Sam D. Clinton y otros para "Procedimiento y Aparato para preparar Microesferas de Gel de Oxido a partir de Soles". En ella, las gotas de sol se deshidratan a esferas de gel que se asientan y pueden secarse subsecuentemente al aire y calcinarse a una temperatura de aproximadamente 1100°C para producir microesferas de urania y/o microesferas de óxidos mixtos.
- 10.-
- 15.-

Se ofrece el ejemplo siguiente para demostrar la invención con más detalle.

20.- EJEMPLO

- Se prepararon varios soles de urania como sigue:
A 325 ml de solución de uranilo 0,5 molar - nitrato 2,3 molar, se les añadieron 6 g de urea y 36 mg de catalizador de platino como H_2PtCl_6 . La urea se agregó como un soporte de reductor para reaccionar con HNO_2 y NO_2^- y el platino actuó como un catalizador en la reducción de urania hexavalente al estado tetravalente con hidrógeno.
- 25.-

- Se hizo burbujear hidrógeno a una velocidad de 100 cc/minuto a través de las soluciones respectivas para reducir U(VI) a U(IV) y se requirieron aproximadamente 20 horas para
- 30.-



efectuar una reducción esencialmente completa, (mayor que 99%). El hidrógeno se reemplazó con argón y las soluciones se filtraron bajo la atmósfera inerte para separar el catalizador de platino.

- 5.- Se precipitó urania hidratada bajo una atmósfera de argón a partir de las soluciones de nitrato uranoso añadiendo lentamente solución 3 molar de hidróxido de amonio con agitación rápida. El hidróxido de amonio se añadió a una velocidad de aproximadamente 10 ml/minuto hasta que se alcanzó un pH comprendido entre 5,5 y 9,5 según fué indicado por un electrodo de vidrio. Fué necesario interrumpir la adición del hidróxido de amonio ocasionalmente a fin de permitir que la mezcla se equilibrara.
- 10.- Los precipitados de urania hidratada se separaron por filtración bajo una atmósfera de argón y se lavaron con 4 litros de agua destilada para separar el NH_4NO_3 .
- 15.- Los sólidos de óxido de urania hidratada se peptizaron por calentamiento de la torta de filtro en una atmósfera de argón a una temperatura de 60° a 95°C, hasta que se licuaron. El calentamiento se continuó durante 1 hora más después de que la torta del filtro se hubo filtrado. Los sólidos de urania formaron un sol estable sin que se añadiera líquido adicional. Después de enfriarse a temperatura ambiente, los soles de urania respectivos se centrifugaron a fin de separar todas las partículas de más de una micra. Los resultados se muestran en el cuadro siguiente:
- 20.-
- 25.-



CUADRO

	<u>Ope- ra- ción</u>	<u>pH fi- nal</u>	<u>Relación molar de NO₃⁻/</u>	<u>Tempe- ratura de for- mación (°C)</u>	<u>Tiempo de for- mación (ho- ras)</u>	<u>Observaciones</u>
5.-	1	5,5	0,015	95°C	--	Después de 2 horas se for- mó una suspensión flúida, negra opaca. No pudo de- terminarse la cantidad de sólidos que están en sus- pensión.
10.-	2	6,0	0,045	80-85°C	--	Después de 1,5 horas se - formó una suspensión flúida, negra opaca. No pudo determinarse si todos los sólidos estaban en suspen- sión.
15.-	3	8,0	0,029	80-85°C	--	No hubo indicación de for- mación de sol en ningún - momento.
20.-	4	8,9	0,0004	80-85°C	--	No hubo indicación de for- mación de sol en ningún - momento.
	5	5,95	0,078	60-65°C	1,0	Sol viscoso
	6	6,1	0,093	60-65°C	2,5	Sol muy viscoso
25.-	7	6,5	0,084	60-65°C	1,0	Sol bueno
	8	6,9	0,043	60-65°C	2,5	Sol bueno
	9	7,1	0,042	60-65°C	2,5	Sol bueno
	10	7,48	0,009	60-65°C	3,5	Formación incompleta de sol.
30.-	11	9,1	0,0016	80-85°C	3,5	No hubo indicación de for-



CUADRO

(continuación)

<u>Ope- ra- ción</u>	<u>pH fi- nal</u>	<u>Relación molar de NO₃⁻/</u>	<u>Tempe- ratura de for- mación (°C)</u>	<u>Tiempo de for- mación (ho- ras)</u>	<u>Observaciones</u>	
5.-					mación de sol en ningún momento.	
	12	9,5	0,0014	80-85°C	2,5	No hubo indicación de formación de sol en ningún momento.

10.- A partir de los resultados mostrados en el cuadro anterior, puede notarse que a un pH final de la solución de menos de 6, el precipitado se hizo muy difícil de filtrar y a un pH final de la solución mayor que 7,3, no pudo prepararse un sol de urania estable.

15.- Ya que pueden hacerse muchas modalidades de esta invención aparentemente diferentes en grado amplio sin apartarse del espíritu y alcance de la misma, debe entenderse que la invención no está limitada a las modalidades específicas de la misma, excepto según se define en las cláusulas anexas.

20.- N O T A

La Patente de Invención que se solicita para España, por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación deberá recaer sobre: "METODO PARA LA PREPARACION DE SOLES DE URANIA - ESTABLES", con prioridad de la Demanda de Patente de Invención en U.S.A. Serial No. 495.355, de 12 de Octubre de 1.965, según las características esenciales de las siguientes:

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

1ª.- Método para la preparación de soles de urania estables, caracterizado porque comprende los pasos de precipitar urania hidratada a partir de una solución acuosa de nitra-

30.-

24



- to uranoso mediante la adición de un reactivo alcalino a un pH final de la solución de 6 a 7,3, bajo una atmósfera no oxidante, separar el precipitado resultante a partir del licor - madre restante y después calentar dicho precipitado separado
- 5.- a una temperatura comprendida entre 60° y 80°C, bajo una atmósfera no oxidante, con lo cual se peptiza la urania para formar dicho sol de urania estable.
- 2ª.- Método para la preparación de soles de urania - estables, según la reivindicación 1ª caracterizado además por
- 10.- que dicho reactivo alcalino es hidróxido de amonio, dicho pH es de 6,8 a 7,1, y dicho paso de calentamiento se realiza a - una temperatura en la escala de 60° a 65°C,
- 3ª.- "METODO PARA LA PREPARACION DE SOLES DE URANIA ESTABLES".
- 15.- Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de agosto de 1.966

UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera