

30.028



1966

22.789

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

r.s. SNAM PROGETTI S.p.A.

-sociedad alemana-

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

MILAN -Italia- Corso Venezia 16

OBJETO

"Procedimiento perfeccionado para la producción por vía química de esferas de materiales refractarios difícilmente aglomerables."

Bat.-



1 El objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento perfeccionado para la preparación de esferas de sustancias difícilmente aglomerables.

5 En la patente francesa número 1.400.238 de la misma solicitante se describe un procedimiento para la preparación de pequeñas esferas de tales sustancias mediante el empleo de resinas y de manera que se les confiere a las pequeñas esferas obtenidas por precipitación la dureza necesaria para que conserven su forma.

10 Se ha comprobado ahora que es posible mejorar dicho procedimiento, consistente en tratar las soluciones acuosas de las sales de las que se quieren preparar las pequeñas esferas con una resina si se opera en presencia de un compuesto capaz de actuar sobre la tensión superficial y la viscosidad de la solución.

15 Como compuestos capaces de actuar sobre la tensión superficial y la viscosidad y útiles según la presente invención se citan a título de ejemplo todos los que presentan cuando menos una función alcohólica y solubles en agua, por lo cual forman parte de dicha clase los alcoholes tanto monovalentes como polivalentes. Entre los monovalentes, son particularmente útiles el alcohol etílico y el alcohol isopropílico; entre los vibalentes, los glicoles, y preferentemente los de la fórmula general $\text{HOCH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2 \text{OH}$, donde n representa en general 0, 1, 2, 3 o 4; entre los trivalentes, los que pueden ser usados más comúnmente son las glicerinas. También los alcoholes de la serie heterocíclica proporcionan muy buenos resultados, en parti-



1 ras, y luego se vierte a gotas en álcali.

En lo que concierne a los álcalis necesarios para la precipitación de compuestos que constituyen las pequeñas esferas, a las resinas susceptibles de ser empleadas para dales consistencia a las pequeñas esferas y a todas las demás condiciones de trabajo, vale lo dicho en la mencionada patente francesa. La elección del álcali es tan sólo función del tipo de catión que se quiere precipitar y en ella hay que tener en cuenta la posibilidad de eliminar fácilmente dichos álcalis por simple lavado o por descomposición térmica.

Sin naturalmente limitar la elección, hay que recordar que entre ellos el amoníaco es recomendable por las conocidas ventajas que ofrece, como por ejemplo la sencillez de su empleo, la facilidad de su eliminación tanto por lavado como por descomposición de los eventuales compuestos formados.

Por el procedimiento de la presente solicitud se obtienen las siguientes ventajas:

- 20 1) Posibilidad de operar con soluciones de sales independientemente del tipo de anión y del estado de valencia del catión;
- 2) Regularidad geométrica de las partículas;
- 3) Posibilidad de operar con cualquier concentración de sales, es decir lo mismo con soluciones diluídas a partir de algunas decenas de gramos de compuesto por litro, expresado como óxido, o concentradas hasta la saturación.



1 El presente procedimiento resulta particularmente
ventajoso cuando se usan soluciones acuosas de sales cuyo
metal posea valencias múltiples : por ejemplo, de uranio,
pueden usarse sales de U tetravalente o U hexavalente,
5 y por plutonio tri-, tetra- o hexavalente.

Lo anteriormente expuesto vale también para las
mezclas de soluciones de torio y de uranio en las cuales
el uranio se encuentre en el estado de valencia más eleva-
do y para mezclas de soluciones de torio y plutonio y de
10 uranio y plutonio.

Naturalmente, queda entendido que cae dentro del
alcance de la presente invención realizar variaciones del
procedimiento que sean función de los fines que se quieren
alcanzar. Así, por ejemplo, a la solución de los compues-
15 tos de los que se quieren obtener pequeñas esferas, pueden
añadirse unos elementos inertes. Estos pueden ser elimina-
dos en fase de cochura dejando una porosidad controlada
en las pequeñas esferas, o reaccionando con el óxido deri-
vado de la solución añadida a gotas, o bien no reaccionar
20 absolutamente, quedando tales cuales en las esferas forma-
das.

Para ilustrar mejor la invención, se citan los
ejemplos siguientes que, sin embargo, no deben entenderse
como una limitación de la misma.

25 Preparación de esferas partiendo de uranio hexavalente.

Se prepara añadiendo en el orden indicado una so-
lución acuosa que contiene:

- Solución de cloruro de uranilo o nitrato de uranilo de
30 pH 1:



5

1966

- 1 - 30% en volumen de glicol propilénico por volumen de solución;
- 1% en peso de metil-propil-celulosa por volumen de solución.

5 En este ensayo, se operó con una concentración final de esta solución de 150 g/l expresados en UO_2 .

Dicha solución es hecha gotear por un capilar en solución acuosa de amoníaco al 30%.

10 Las pequeñas esferas de uranato amónico obtenidas son envejecidas en la misma solución durante un tiempo conveniente, y luego lavadas. Luego, se secan con métodos convenientes, se calcinan y se cuecen hasta alcanzar las densidades deseadas en una atmósfera convenientemente controlada.

Preparación de esferas de $ThO_2 + UO_2$.

15 Se mezclan en las proporciones requeridas soluciones acuosas de nitrato de torio y de nitrato de uranilo, ambos estequiométricos en la relación metal : ácido, y luego se añaden en el mismo orden y se mezclan por agitación :
20 20% en volumen de glicol etilénico monoetiléter por volumen de solución; 0,8% en peso de metilpropil-celulosa por volumen de solución.

25 En este ensayo, se operó con una concentración final de 130 g/l expresados como $ThO_2 + UO_2$ y un contenido de UO_2 igual al 16% del total. Se hace gotear esta solución por un capilar en una solución acuosa de amoníaco al 33%.
Las esferas compuestas por hidrato de torio y uranio amónico son envejecidas en la misma solución o en una solución fresca, luego se lavan, se secan y se calcinan hasta alcanzar la densidad requerida en atmósfera convenientemente controlada.
30



6

1909

1

N o t a

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5

10

15

1.- Procedimiento perfeccionado para la producción por vía química de esferas de materiales refractarios difícilmente aglomerables elegidos en el grupo de los compuestos precipitables, por la acción de las bases, consistente en mezclar con una solución acuosa de uno o más compuestos de dichos materiales una resina, y hacer luego gotear en una solución acuosa alcalina formando así unas esferas regulares que luego se secan y se calcinan, caracterizado por el hecho de que a la solución que contiene desde algunas decenas de gramos por litro de uno o más de dichos compuestos, calculadas como óxido o concentradas hasta la saturación, para gotear en solución alcalina, se añade un compuesto capaz de actuar sobre la tensión superficial y la viscosidad de dicha solución acuosa.

20

2.- Procedimiento perfeccionado según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto capaz de actuar sobre la tensión superficial y sobre la viscosidad es elegido en la clase de los compuestos que presentan cuando menos una función alcohólica y soluble en agua.

25

30

3.- Procedimiento perfeccionado según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de que el compuesto capaz de actuar sobre la tensión superficial y la viscosidad es elegido en la clase de los alcoholes monovalentes, polivalentes, heterocíclicos y parcialmente



1966

1 eterificados.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones
1) a 3), caracterizado por el hecho de que el alcohol es
elegido entre el alcohol etílico isopropílico, los gli-
5 coles de fórmula $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$, donde n es 0, 1,
2, 3 y 4, glicerinas y alcoholes heterocíclicos de fórmula
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es 0, 1, 2 o 3.
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n \text{OH} \\ \quad \quad \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

5. - Procedimiento perfeccionado según las rei-
10 vindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que
el alcohol es añadido en la proporción de cuando menos
el 5% en volumen.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones
1) a 5), caracterizado por el hecho de que el alcohol es
15 añadido antes que la resina.

7.- Procedimiento perfeccionado según las rei-
vindicaciones 1) a 6), caracterizado por el hecho de que
a una solución acuosa de uno o más compuestos elegidos
entre las sales de uranio tetra- y hexavalente, plutonio-
20 tri, tetra- y hexavalente, se añade un alcohol prefe-
riblemente en la proporción de cuando menos el 5% en vo-
lumen, una resina de naturaleza celulósica, preferible-
mente metilpropilcelulosa, y se gotea luego en una solu-
ción alcalina, secándose por fin y tratándose luego tér-
micamente las esferas así formadas.
25

8.- Procedimiento perfeccionado para la pro-
ducción por vía química de esferas de materiales refrac-
tarios difícilmente aglomerables.
30



8

1966

1

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

La cual consta de 8 hojas de texto, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5

Madrid, a 28 Diciembre 1966

CARLOS ROEB

10

15

20

25

Bat.-

30