

435998

13 MAYO 1975

P.- 60.114

P 61 Spa.

K1/JvZ

In. Cl.:	C01G 43/00
----------	------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de INTERFUEL B.V.

entidad holandesa

establecida en James Wattstraat 79, Amsterdam, Holanda

por: "METODO DE PREPARAR UNA SOLUCION ACUOSA DE UNA SAL DE UN
METAL ACTINIDO"

(Clase Internacional A01G, G21C)

En reactores nucleares se usan como combustible partículas sustancialmente globulares (denominadas más adelante en esta Memoria glóbulos) que contienen uno o más hidróxidos, óxidos y/o carburos de uno o más metales actínidos y posiblemente carbono. Estos glóbulos se preparan frecuentemente con la ayuda del procedimiento denominado sol-gel, según el cual una fase acuosa que contiene un compuesto de un metal actínido (y carbono si se desea) se distribuye en forma de gotitas en un líquido habitualmente orgánico que es inmiscible con agua (al que se denomina más adelante en esta Memoria líquido de gelificación), dejándose que las gotitas solidifiquen en él. Se obtiene una dispersión de partículas sólidas sustancialmente globulares en el líquido de gelificación, del que se separan. Los glóbulos deseados se obtienen después de tratamiento adicional, que incluye operaciones tales como lavado, secado, calcinación, sinterización y/o reducción.

Se conocen muchas variantes del procedimiento sol-gel. Se hace mención específicamente aquí de las variantes en las que la fase acuosa es una solución de una sal que se convierte en un hidróxido en el líquido de gelificación. No obstante, también es posible añadir a la solución de sal una sustancia a partir de la cual se forma una base por calentamiento; por ejemplo, se añade hexametilentetraamina, que produce amoníaco cuando se calienta. En este caso, la

solución se distribuye en un líquido de gelificación calentado.

En el procedimiento sol-gel se sabe que es una ventaja (véase por ejemplo la Patente Británica 1.302.682 y la Solicitud de Patente Alemana 2.201.988) comenzar a partir de una solución de sal que sea subestequiométrica con respecto a los iones ácidos residuales. Esta se define como una solución en la que la proporción de ácido residual con respecto a metal es más baja que en la sal normal, no considerándose como ácido residual el ión OH. La estequiometricidad puede ser expresada, en tantos por ciento, mediante la fórmula

$$\frac{\text{equivalentes de ácido residual}}{\text{equivalentes de metal}} \times 100\% .$$

Una solución de la sal normal nitrato de uranilo $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$, contiene dos iones nitrato monovalentes y un ión uranilo divalente, de modo que según

$$\frac{2 \times 1}{1 \times 2} \times 100 = 100\%$$

la estequiometricidad de esta solución es 100%. Sin embargo, en el caso de una solución que contenga sólo un ión

nitrato y un ión uranilo, la estequiometricidad es:

$$\frac{1 \times 1}{1 \times 2} \times 100 = 50\%$$

5

Si una solución contiene 8 iones nitrate (monovalente), 1 ión uranilo (divalente) y 2 iones torio (travalente), la estequiometricidad es

10

$$\frac{8 \times 1}{1 \times 2 + 2 \times 4} \times 100 = 80\%$$

La estequiometricidad en estos casos es inferior al 100%, de modo que las soluciones son subestequiométricas.

15

Se conocen métodos diversos para preparar soluciones subestequiométricas. Se cita aquí específicamente, un método que se conoce según la Solicitud de Patente Alemana 2.201.988 y que consiste en disolver diuranato de amonio en soluciones de nitrate de uranilo o ácido nítrico.

20

El diuranato de amonio se define en la Solicitud de Patente Alemana 2.201.988 como el producto insoluble obtenido en forma de precipitado cuando se mezcla amoníaco, en general en forma de solución acuosa, con una solución acuosa de una sal de uranilo, tal como el nitrate de

25

uranilo. La fórmula del diuranato de amonio es $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. No obstante, se encuentra en la práctica muy frecuentemente que la composición del precipitado no está de acuerdo con esta fórmula y que depende del método de preparación. Conforme a la Solicitud de Patente Alemana 2.201.988, la composición es función de la concentración de las soluciones usadas, de la naturaleza de los reactivos y del método de separación del precipitado.

En J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 303-307 (1962), se hace referencia a la influencia sobre la composición de los precipitados, del pH que prevalece durante la precipitación. Así pues, a un pH de 6,7, la composición del precipitado podría escribirse como $3\text{UO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mientras que la composición sería $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a un pH de 3,6. Además, debe tenerse en cuenta la presencia de impurezas procedentes de los productos iniciales. Por ejemplo, cuando se parte de nitrato de uranilo, el precipitado contendrá iones nitrato que a veces pueden no ser eliminados completamente mediante lavado con agua. En vista de la composición variable de los precipitados, puede ser mejor hablar de "uranato de amonio precipitado" que de diuranato de amonio.

En Journal of Nuclear Materials, 44 (1972), se indica en la página 162 que para obtener el precipitado es posible partir, no sólo de una sal de uranilo, tal como el nitrato de uranilo, sino también de una solución de una sal

de uranio obtenida por disolución de hexafluoruro de uranio en agua.

Para preparar el precipitado ha sido habitual usar hasta ahora amoníaco en exceso, de modo que el pH sea superior a 7 durante la precipitación. No obstante, el precipitado formado de este modo, es difícil de disolver en soluciones de sales, de modo que la formación de soluciones subestequiométricas con la ayuda de este precipitado siempre ha sido un proceso engorroso. Además, la subestequiometría de las soluciones de sal de uranilo resultantes, siempre era igual o mayor que 87% aproximadamente. Esto lleva aparejada la desventaja de una concentración de la solución de uranio alcanzable, inferior en grado máximo. Naturalmente tal solución también necesita que se añada más solución de donador de amoníaco, antes de dispersarla en un líquido orgánico calentado que sea inmisible con agua, para la conversión en partículas sol-gel. La combinación de la concentración inferior máxima de metal actínido que puede ser obtenida y el mayor volumen requerido de solución diluyente de donador de amoníaco, da como resultado un producto final de calidad dañada.

Los tratamientos adicionales, tales como secado, calcinación y sinterización, han sido marcados específicamente por grandes pérdidas a causa de una disminución extensa. La disminución extensa podría evitarse sin lugar

a duda, usando un volumen de solución de donador de amoniacó más pequeño, pero una cantidad demasidado pequeña de solución de donador de amoniacó da como resultado una baja resistencia mecánica de los glóbulos gelificados. En tal caso, los glóbulos gelificados son en realidad tan blandos, que (después de secar y sinterizar) dan lugar a un producto nuclear fisiónable de peor uniformidad que la deseable.

En Journal of Nuclear Materials, 44 (1972), páginas 161-174, se presta una atención especial a la influencia del pH, siendo efectuada la precipitación sobre la base de las propiedades físicas del precipitado. De conformidad con el artículo citado, el tamaño de las partículas precipitadas aumenta a medida que disminuye el pH, de modo que estas partículas sedimentan con mayor rapidez de la fase líquida y pueden ser separadas más fácilmente de la citada fase líquida mediante filtración. Esto también es una ventaja cuando el precipitado sólo se lava. Este efecto se hace especialmente notable a valores del pH inferiores a 7. El producto mejor capaz de ser filtrado se obtiene a un pH de 3,5, pero a valores del pH tan bajo la solubilidad del producto de reacción comienza a aumentar apreciablemente, de modo que el metal es precipitado de la solución en un grado cuantitativo inferior. Esto conduce a la posibilidad de llevar a cabo la precipitación

en dos etapas. En la primera etapa se hace uso de un pH comprendido entre 3 y 4 para obtener un producto que pueda filtrarse adecuadamente, empleándose un pH superior a 7 en la segunda etapa para asegurarse de que la totalidad del metal es precipitado. El pH se ajusta dosificando el amoníaco. Como aplicación para el precipitado, el artículo citado indica la conversión directa en polvo de UO_2 por calentamiento a temperaturas superiores a $400^{\circ}C$ en una atmósfera reductora.

Se ha encontrado en la actualidad que el uranato de amonio precipitado a un pH comprendido entre 3,6 y 7 es eminentemente adecuado para usar en la preparación de soluciones de sales subestequiométricas. El uranato de amonio precipitado a un pH tal se disuelve, sin duda, mucho más rápidamente en una solución salina que un uranato de amonio que haya sido precipitado a un pH superior a 7. Esto es sorprendente, ya que podría esperarse que el uranato de amonio que se precipitó a un pH más alto y que está constituido por partículas más pequeñas, podría disolverse más fácilmente.

Ahora la invención se refiere a un método de preparación de una solución acuosa de una sal de un metal actínido, que es subestequiométrica con respecto a los iones ácidos residuales, disolviendo en una solución acuosa de una sal de un metal actínido un uranato de amonio que haya

sido precipitado mezclando amoniaco o un donador de amoniaco, con una solución acuosa de una sal de uranilo o una sal de uranio, que se caracteriza porque el uranato de amonio se precipita a un pH comprendido entre 3,6 y 7.

5 Se ha encontrado que las soluciones obtenidas disolviendo un uranato de amonio precipitado a pH bajo, tienen las ventajas muy deseables de concentración elevada de metal actínido y subestequiometricidad baja. En el caso de una solución de nitrato de uranilo subestequiométrica,
10 ca, la concentración de uranio es aproximadamente 3 molar, con una subestequiometricidad del 75% aproximadamente.

 Puede ser obtenido uranato de amonio precipitado a un pH bajo, conforme a varios métodos. Uno de los posibles métodos es la precipitación a partir de una solución acuosa de una sal de uranilo por medio de amoniaco
15 gaseoso diluido con un gas inerte, tal como se describe en la Patente Francesa 1.183.556.

 En la citada Patente, en la página 2 columna de la derecha, línea 1, se menciona el hecho de que el uranato de amonio puede ser precipitado a un pH comprendido
20 entre 6 y 7. Hay que hacer notar que este método anterior conocido cubre solamente una pequeña parte del intervalo de pH utilizable.

 Otra desventaja es que, para éste método de preparación la proporción de mezclado entre el amoniaco gaseo-
25

y el gas inerte, así como el pH del líquido, han de ser controlados. Por esta razón se escoge preferiblemente un método de preparación que consiste en mezclar una solución acuosa de una sal de uranilo y/o de uranio con una solución de amoniaco y/o de un donador de amoniaco.

Los donadores de amoniaco adecuados son la urea y la hexametilentetraamina. En el caso del primer método de preparación, el pH en el líquido de precipitación ha de ser controlado solamente.

En el método según la invención, se mantiene 3,6 como el límite inferior del pH, ya que la precipitación es cuantitativamente inadecuada a valores del pH todavía más bajos, de modo que subsiste en la solución relativamente mucho metal. El método discutido en el artículo antes citado, según el cual la precipitación se lleva a cabo inicialmente a un pH bajo, después de lo cual la precipitación se completa en una segunda etapa a un pH superior a 7, es menos indicado para el método según la invención, ya que se forma entonces en el precipitado una fracción de mala solubilidad, durante la segunda etapa. Para el uso del precipitado como se considera en el artículo citado, la formación de una fracción tal no tiene, naturalmente, significado. En el método según la invención, el precipitado se forma, de preferencia, a un pH comprendido entre 4,0 y 6,7.

Naturalmente, es posible también, disolver el uranato de amonio precipitado a pH bajo, en una solución de una sal de un actínido que contenga ácido libre. La Solicitud de Patente Alemana 2.201.988 antes mencionada se refiere en este contexto a la preparación de una solución mixta de nitrato de uranilo y nitrato de plutonio, mezclando una solución de nitrato de plutonio que contiene ácido nítrico, con un diuranato, peróxido de uranio, trióxido de uranio o una solución de trióxido de uranio en nitrato de uranilo.

Además de la mezcla de un diuranato con una solución de nitrato de plutonio que contiene ácido nítrico, se dan ejemplos de la totalidad de las posibilidades antes citadas. Se indica la mezcla de una solución de nitrato de plutonio que contiene ácido nítrico, con trióxido de uranio con una adición extraordinaria de ácido nítrico, trióxido de uranio, peróxido de uranio y con una solución de trióxido de uranio en nitrato de uranilo.

Sin embargo, experimentalmente, se pone de manifiesto que, en el caso de un diuranato de amonio, sólo un uranato de amonio que haya sido precipitado a un pH inferior a 7, se disolverá a temperatura ambiente en una solución de nitrato de plutonio que contenga ácido nítrico. Ha de hacerse notar que el uso para este fin de tal precipitado obtenido a pH bajo, no es conocido según la Solicitud

tud de la Patente Alemana 2.201.988.

Disolviendo uranato de amonio precipitado a pH bajo en una solución de nitrato de plutonio que contiene ácido nítrico, da como resultado la formación de soluciones sumamente deseables de nitrato de uranilo-plutonio de baja estequiometricidad y alta concentración de metal actínido. Una de las ventajas de usar el uranato de amonio precipitado a pH bajo es que se evita la preparación de trióxido de uranio o de peróxido de uranio.

Se prepara peróxido de uranio, $UO_4 \cdot 2H_2O$, por precipitación con H_2O_2 en medio ácido, de soluciones de sales de uranilo, y tiene la desventaja de ser explosivo en potencia.

El trióxido de uranio puede ser preparado, por ejemplo, secando un precipitado lavado de uranato de amonio, y calentando seguidamente a una temperatura relativamente baja, aproximadamente $400^{\circ}C$, bajo condiciones controladas.

Otro método de preparación de trióxido de uranio mencionado en la Solicitud de Patente Alemana 2.201.988, consiste en la desnitración térmica de soluciones de nitrato de uranilo. Este método de preparación tiene la desventaja de generar grandes cantidades de vapores nitrosos que deben hacerse inofensivos.

Con el uso de uranato de amonio precipitado a

una temperatura baja, por otra parte, el precipitado lavado puede disolverse directamente en la solución de nitrato de plutonio.

De cuanto antecede resulta que el uso de uranato de amonio precipitado a pH bajo, en este caso, posee ventajas en comparación con el trióxido de uranio y el peróxido de uranio. La temperatura de precipitación está comprendida, por lo general, entre 15 y 90°C, y, de preferencia, está comprendida entre 50 y 70°C.

Puede hacerse uso de una solución concentrada de amoniaco para mantener el volumen general de líquido en un valor bajo. En vez de amoniaco, puede usarse, asimismo, un donador de amoniaco, es decir una sustancia que libera amoniaco durante la reacción. Es posible, por ejemplo, usar hexametilentetraamina, que libera amoniaco por calentamiento; entonces la precipitación se lleva a cabo a una temperatura elevada.

El uranato de amonio precipitado será lavado, en general, antes de ser disuelto en la solución acuosa de una sal de un metal actínido. No es necesario que la solución sea estequiométrica sino que, según se ha mencionado anteriormente, puede también ser acidificada o puede ya ser estequiométrica. El metal actínido es, de preferencia, el uranio, pero puede ser también torio o plutonio o un metal con un número atómico todavía más alto. El uranato

to de amonio se disuelve fácilmente en una solución de sal, y habitualmente no se necesita un calentamiento intenso para estimular la velocidad de disolución.

5 Ejemplo I

230 mililitros de una solución acuosa que contenía 13 por ciento en peso de amoniaco, fueron añadidos, con agitación, a una temperatura de 60°C, a 400 mililitros de una solución acuosa 1,40 molar de nitrato de uranilo. Esto dió por resultado la formación de un precipitado de uranato de amonio a un pH de 5. Se filtró el precipitado sobre un filtro de vidrio G-3 y se lavó con agua.

El precipitado hidratado lavado, voluminoso, se pudo disolver con facilidad agitando en 500 mililitros de una solución acuosa que era 2,8 molar con respecto a nitrato de uranilo, $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$. La solución así obtenida era 2,9 molar con respecto a una sal que tenía la composición promedio $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_{1,4}(\text{OH})_{0,6}$. La estequiometricidad de esta solución era:

$$\frac{1,41 \times 1}{1 \times 2} \times 100 = 70\%$$

25 Se repitió el experimento, pero con la diferen-

5 cia de que se usaron 280 mililitros de la solución de amoniacó, de modo que el pH de precipitación era de 8,3. Se encontró que el precipitado formado de este modo, se disolvía sólo parcialmente en la solución mencionada, incluso después de agitación prolongada a temperatura ambiente.

Ejemplo II

10 511 mililitros de una solución acuosa que contenía 13 por ciento en peso de amoniacó, fueron añadidos con agitación, a una temperatura de 60°C, a 888 mililitros de una solución acuosa 1,4 molar de nitrato de uranilo. Esto dió por resultado la formación de un precipitado de uranato de amonio a un pH de 5. El precipitado se filtró por un
15 filtro de vidrio G-3 y se lavó con agua.

 El precipitado hidratado lavado, voluminoso, pudo disolverse con facilidad agitando a temperatura ambiente en 423 mililitros de una solución acuosa que era 0,146 molar con respecto a nitrato de plutonio, y 3,91 molar con
20 respecto a ácido nítrico. La solución obtenida de este modo era 2,76 molar con respecto a uranio y 0,14 molar con respecto a plutonio. La estequiometricidad de esta solución era:

25

$$\frac{1,5 \times 1}{\frac{2,76}{2,90} \times 2 + \frac{0,14}{2,90} \times 4} \times 100 = 71\%$$

5

Se repitió el experimento, pero con la diferencia de que se usaron 620 mililitros de la solución de amoníaco, de modo que el pH después de la precipitación era de 8. Se encontró que el precipitado así formado se disolvía sólo parcialmente en la solución mencionada, incluso después de agitación prolongada, a temperatura ambiente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 25 de Marzo de 1974, bajo el N° 7403.964, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industria.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un método de preparar una solución acuosa de una sal de un metal actínido, que es subestequiométrica con respecto a los iones ácidos residuales, por disolución en una solución acuosa de una sal de un metal actínido, de un uranato de amonio que ha sido precipitado mezclando amoniaco o un donador de amoniaco, con una solución acuosa de una sal de uranilo o de una sal de uranio, 10 caracterizado porque el uranato de amonio se precipita a un pH comprendido entre 3,6 y 7.

15 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el uranato de amonio se precipita mezclando una solución acuosa de una sal de uranilo o de una sal de uranio, y una solución acuosa de amoniaco y/o un donador de amoniaco.

20 3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el uranato de amonio se disuelve en una solución de una sal de un actínido que contiene ácido libre.

25 4ª.- Un método según las reivindicaciones 2ª ó 3ª, caracterizado porque el uranato de amonio se disuelve en una solución de nitrato de plutonio que contiene ácido nítrico.

5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el uranato de amonio se precipita a un pH comprendido entre 4 y 6,7.

5 6ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el uranato de amonio se precipita a una temperatura comprendida entre 15 y 90°C.

10 7ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el uranato de amonio se precipita a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C.

15 8ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el uranato de amonio se precipita con una solución acuosa concentrada de amoníaco.

9ª.- Método de preparar una solución acuosa de una sal de un metal actínido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20

25

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 MAYO 1975

5

P.A.

Alberio de Euzkadi
For Podes.

10

15

20

25

2-5-75

- 19 -

RRA