



438060

P.- 60.455

K 47 Sp

| | |
|-----------|------------|
| Int. Cl.: | B01J, G01G |
|-----------|------------|

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de STICHTING REACTOR CENTRUM NEDERLAND

entidad holandesa

establecida en Scheveningseweg 112, La Haya, Holanda

por: "UN METODO DE PREPARAR PARTICULAS DE OXIDO MIXTO"



El invento se refiere a un método de preparar un sol mixto que contiene óxido de uranio hexavalente y óxido de torio tetravalente, precipitando primeramente un hidróxido y peptizándolo luego.

5 Por "sol estable" se entiende un sol que puede convertirse sin precauciones especiales por la aplicación de métodos conocidos ordinarios, en geles granulares que pueden a su vez, por ejemplo por calentamiento, convertirse en óxidos granulares.

10 Los soles que contienen uranio y torio se adaptan idealmente a la preparación de partículas fisibles para empleo en reactores nucleares.

 Por ejemplo, era un procedimiento conocido para preparar sustancias fisibles que consistían en un
15 óxido de torio-uranio mixto con un contenido de UO_2 de hasta 50% en peso.

 Con el fin de preparar este óxido mixto se preparó primeramente una solución coloidal peptizando hidróxido de torio con nitrato de uranilo, y después de
20 la reducción de esta solución por medio de hidrógeno a presión se preparó un óxido granular de acuerdo con métodos conocidos ordinarios.

 Hasta ahora no había sido posible, sin reducir a uranio tetravalente una solución que contenía uranio
25 hexavalente, preparar un sol que tuviera una relación



de uranio a torio mayor de 1:4.

La reducción del uranio hexavalente es un procedimiento caro, debido a que generalmente implica el empleo de catalizadores de metales raros y hidrógeno gaseoso bajo presión. Por otra parte, hay siempre la posibilidad de introducir sustancias inorgánicas no deseadas.

Es deseable que el diseño del reactor no debe estar limitado por el hecho de que la elección de la relación uranio a torio en el material fisible esté asimismo limitada.

El invento pretende preparar un sol mixto estable con una elevada relación U/Th sin recurrir a la reducción con hidrógeno u otros agentes reductores en fase líquida.

De acuerdo con el invento el uranio hexavalente y el torio tetravalente se precipitan primero juntos, por ejemplo a partir de una solución que consiste en sales mixtas. Después de esto el precipitado se peptiza por medio de un agente peptizante.

Se ha descubierto sorprendentemente que la reducción puede omitirse. Aquí, también ha resultado posible peptizar un precipitado que contiene uranio y torio en una relación de hasta 1:1.

Son agentes peptizantes adecuados por ejemplo,



1975

soluciones de ácido clorhídrico o nítrico, nitrato o cloruro de uranilo, nitrato o cloruro de torio o mezclas de estas sustancias.

5 Un método muy adecuado para conseguir la coprecipitación es la adición de una solución mixta de sales de torio y uranilo a una solución de amoníaco.

10 La precipitación se efectúa preferiblemente con amoníaco exento de carbonato, aunque además se toman precauciones frente a la intrusión de dióxido de carbono de la atmósfera. De este modo se evita que el uranio que de en solución (o pase a solución) como un complejo de carbonato.

15 Los soles obtenidos de acuerdo con los métodos antes mencionados permiten la conversión, de acuerdo con métodos conocidos, en geles que pueden convertirse por desecación e incandescencia en óxidos.

Puede obtenerse un sol que contiene carbono añadiendo carbono finamente dividido a dichos soles.

20 Un sol que contiene carbono finamente dividido puede convertirse por secado y recocido en carburos granulares.

Los carburos granulares permiten la aplicación como materiales fisibles.

25 A continuación se dan un número de realizaciones típicas que explican además el invento.



Preparación de soles mixtos

La Tabla I, siguiente, da los resultados resumidos de una serie de seis ensayos que se refieren a la preparación de soles mixtos por peptización con ácido nítrico; uno de los ensayos, el número 3, se describe completo.

Una cantidad de 15,4 ml de nitrato de uranilo 2,16 molar se mezcla con 33,6 ml de una solución de nitrato de torio 1,97 molar, siendo la solución mixta diluida subsiguientemente hasta 1 litro, después de lo cual la nueva solución diluida se añade con agitación a 200 ml de una solución de amoníaco exenta de carbonato que contiene 25% en peso de amoníaco, como resultado de lo cual se forma un precipitado.

El precipitado formado se lava luego con solución de amoníaco diluido, hasta la eliminación del dióxido de carbono. El precipitado así lavado se peptiza subsiguientemente calentándose durante 1 hora en 50 ml de ácido nítrico que es aproximadamente 0,5 normal. El sol obtenido se concentra hasta el máximo por evaporación. Después de esto se lleva a una concentración de 1,84 moles (torio + uranio) por kilogramo de sol.

La concentración hasta el máximo por evaporación significa la reducción por evaporación hasta una cantidad ligera de precipitado, después de lo cual este



precipitado se vuelve a peptizar por adición de una pequeña cantidad de agua. La concentración máxima obtenida de este modo depende, entre otras cosas, de la relación entre el uranio y el torio.

5 Los soles así obtenidos tienen concentraciones que varían entre 1 y 2,5 moles (Th + U) por kg de sol.

10 El sol obtenido es muy estable; después de más de 30 días, todavía no hay formación de precipitado desde la fase líquida.

Los ensayos 1 y 2 de la Tabla I dan soles bastante estables; después de algunos días se forma un ligero precipitado desde la fase líquida. Sin embargo, esto no es obstáculo para la preparación de geles y óxidos granulares de buena calidad a partir de estos soles.

15 Los ensayos 3 a 6 dan soles que son muy estables; después de más de 30 días no hay precipitación desde la fase líquida.

20 Los valores dados por las columnas respectivas en la Tabla I son los siguientes:

Columna 1 = número de ensayo.

Columna 2 = relación uranio-torio en el sol preparado finalmente.

25 Columna 3 = ml de solución de nitrato de torio 1,97 molar mezclada con la cantidad de solución de

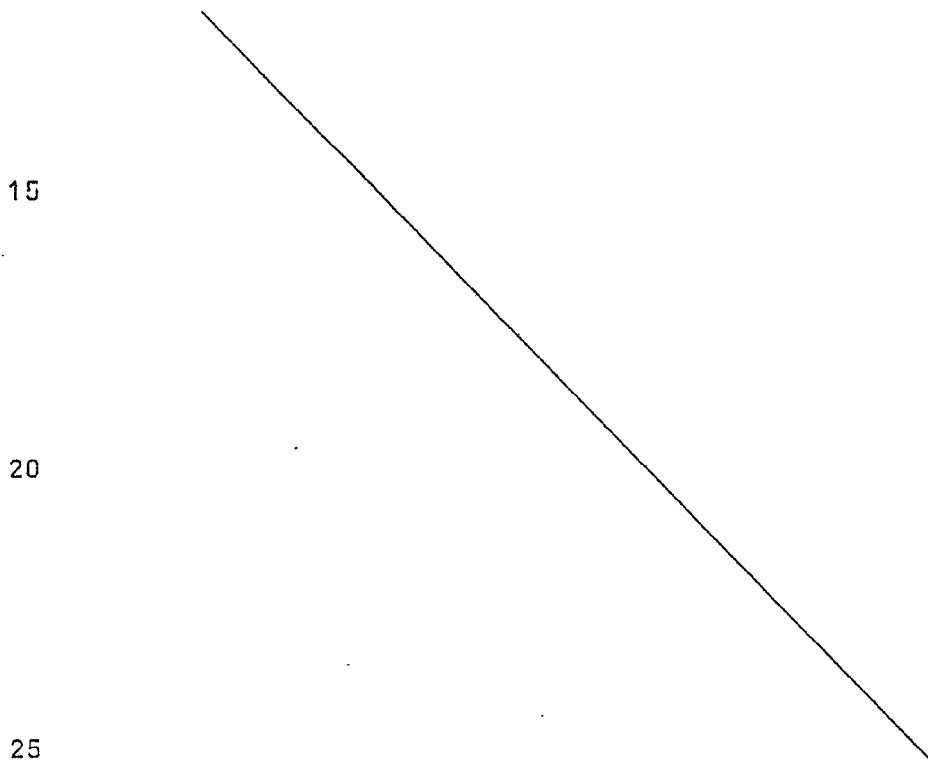


nitrate de uranilo dada en la columna 4.

Columna 4 = ml de solución de nitrate de uranilo 2,16 molar.

5 Columna 5 = concentración máxima obtenible de metal pesado (U + Th) en el sol concentrado, en moles por kg de sol.

10 Columna 6 = la estabilidad del sol; bastante estable significa precipitación después de un período mayor que algunos días; muy estable significa sin precipitación después de un período mayor de 30 días.



T a b l a I.

| 1 N ^o de ensayo | 2 U/Th | 3 ml Th(NO ₃) ₄ | 4 ml UO ₂ (NO ₃) ₂ | 5 conc. max. | 6 estabilidad |
|----------------------------------|-----------|---|---|-----------------|------------------|
| 1 | 1 : 1 | 25,4 | 23,2 | 1,0 | bastante estable |
| 2 | 1 : 1,6 | 31,2 | 17,8 | 1,5 | " |
| 3 | 1 : 2 | 33,6 | 15,4 | 1,8 | muy estable |
| 4 | 1 : 2,5 | 36,2 | 13,0 | 2,2 | " |
| 5 | 1 : 3,3 | 31,3 | 10,7 | 2,2 | " |
| 6 | 1 : 5 | 42,4 | 7,7 | 2,4 | " |

1 0 1

1 0



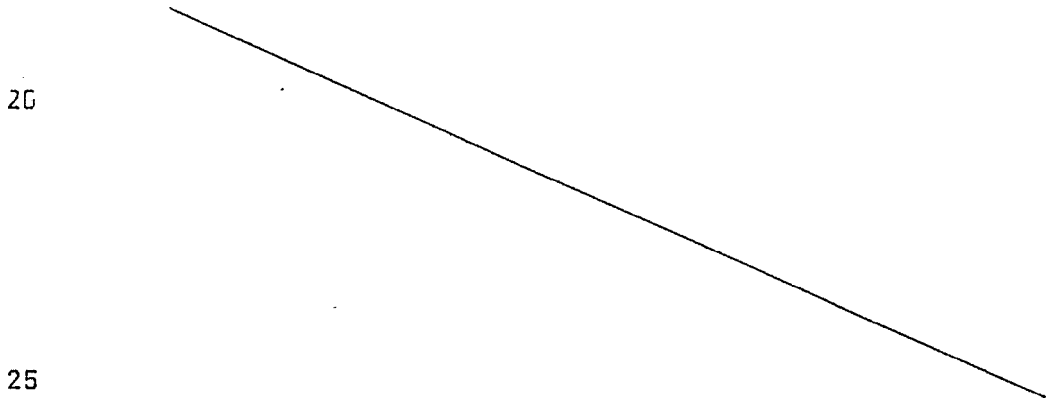


La Tabla II, que sigue, da los resultados re-
cogidos que se refieren a la preparación de soles que
fueron obtenidos por peptización con una solución de ni-
trato de uranilo o una solución de nitrato de uranilo y
torio. En este último caso se tuvo cuidado de que la re-
lación de uranio a torio en el líquido de peptización
fuera igual a la relación en el precipitado.

En cada caso se tomó como base la solución si-
guiente: nitrato de torio 1,84 mol/l, nitrato de urani-
lo 1,29 mol/l.

Los ensayos se llevaron a cabo de la forma ya
descrita para los ensayos de la Tabla I.

En la Tabla II las columnas respectivas 1, 2,
3 y 4 dan los mismos datos que en la Tabla I, mientras
que las columnas 5 y 6 dan la cantidad de nitrato de
uranilo y nitrato de torio respectivamente que se em-
pleó para la peptización, 7 la concentración máxima de
sol obtenido y 8 la estabilidad.



T a b l a II.

| 1 Ensayo Nº | 2 U/Th | 3 ml Th(NO ₃) ₄ | 4 ml UO ₂ (NO ₃) ₂ | 5 ml U | 6 ml Th | 7 mol/kg | 8 Estabilidad |
|-------------------|-----------|--|--|-----------|------------|-------------|------------------|
| 7 | 0,51 | 60 | 25 | 18,5 | - | 1,5 | muy estable |
| 8 | 0,33 | 80 | 38 | 3,4 | 7,5 | 1,8 | " |
| 9 | 0,36 | 90,5 | 24,8 | 21,6 | - | 2,1 | " |
| 10 | 0,34 | 84,0 | 41,1 | 6,6 | 3,2 | 2,17 | " |
| 11 | 0,88 | 63,2 | 58,1 | 20,9 | - | 1,1 | bastante estable |
| 12 | 0,86 | 71,2 | 5,3 | 6,5 | - | 0,9 | " |

3





La peptización de nitrato de uranilo hace que la relación U/Th en el producto llegue a ser mayor que la relación en el precipitado.

Preparación de geles

5 Pueden prepararse partículas de gel globulares a partir de los soles descritos en lo que antecede. Ejemplos:

Se añadieron 5 ml de hexameten-tetramina al 2% en moles y 5 ml de urea al 6,7% en moles a 100 g del sol mientras se agitaba intensamente. El sol mixto se dispersa en un líquido orgánico, por ejemplo la mezcla comercial de alcoholes superiores conocida como "Alpha nol 79", empleando un agente emulsificante SPan 80). La fase orgánica se mantiene a una temperatura de 40-60°C. 10 Las partículas de gel obtenidas se lavan con tetracloruro de carbono para eliminar el líquido orgánico y después con una solución acuosa de amoníaco de 1 mol/litro y formiato de amonio de 1 mol/litro. El producto obtenido se seca a 130°C y se convierte en material oxidado 15 bien sinterizado a temperaturas de 1100°C o mayores. Esta última etapa puede efectuarse en aire o en hidrógeno o en un gas inerte.

De acuerdo con otro método de gelificación, asimismo utilizable, el sol se dispersa sin ninguna adición en un líquido orgánico que contiene un agente emul- 25

5 sificante, manteniéndose dicho líquido a una temperatura entre 90°C y 110°C. El producto obtenido de este modo se lava con benceno y después se somete a los tratamientos antes mencionados a 130°C y 1100°C. El tamaño de las partículas de óxido era aproximadamente 300-400 micras.

Preparación de carburos

10 Para la preparación de carburos mixtos de uranio y torio con una relación de uranio a torio entre 1:6 y 1:1, se añade a los soles preparados de la forma antes descrita la cantidad de carbono deseada en forma finamente dividida. Es necesaria la mezcla intensiva. La gelificación, el calentamiento para formar el carburo y la sinterización del carburo pueden efectuarse de acuerdo con métodos conocidos.

15

Ejemplo:

20

Se añaden 13,4 g de carbono a 100 g de un sol que contiene 1,13 moles de torio y 0,45 moles de uranio por kilogramo. El sol se gelifica de la forma descrita bajo gelificación. Las partículas de gel obtenidas pueden secarse y tratarse térmicamente.

25



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se
10 recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método de preparar partículas de óxido mixto, preparando un sol mixto que contiene uranio hexavalente y torio tetravalente precipitando primeramente un hidróxido y peptizándolo a continuación, gelificando el
15 sol obtenido, secando dicho gel y calentando hasta incandescencia, caracterizado porque el uranio hexavalente y el torio tetravalente se coprecipitan primeramente en forma de hidróxidos mixtos y el precipitado resultante se peptiza a un sol mixto estable que puede concentrarse subsiguientemente.
20

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el precipitado contiene uranio y torio en una relación igual o menor que 1:1.

3ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la peptización se afec-
25

21-9-75

-13-



14 OCT

túa con una solución de ácido nítrico, ácido clorhídrico, nitrato de uranilo o cloruro de uranilo, nitrato de torio o cloruro de torio o mezclas de estas sustancias.

5 4ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque la precipitación se efectúa por adición de una solución mixta de sales de torio y uranilo a una solución de amoníaco.

10 5ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 3ª ó 4ª, caracterizado porque la precipitación se efectúa con ayuda de amoníaco exento de carbonato; al mismo tiempo que se toman precauciones para evitar la entrada de CO₂ durante la precipitación y el lavado.

15 6ª.- Un método de preparar partículas de óxido mixto,

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

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

Madrid, 14 OCT. 1975

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder
[Signature]

21-9-75
LFG.

[Handwritten mark]