

438061



P.- 60.456

K 50 Sp

Int. Cl.: B01J, C01G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION

a nombre de STICHTING REACTOR CENTRUM NEDERLAND

entidad holandesa

establecida en Scheveningseweg 112, La Haya, Holanda.

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE PARTICULAS ESFERICAS
DE GEL DE HIDROXIDO DE UN ELEMENTO ACTINIDO"

10.6.75



1975

La invención se refiere a un método para la preparación de partículas esféricas de gel de hidróxido de un elemento actínido.

5 Para la preparación de partículas esféricas de gel actínido de acuerdo con los procedimientos denominados de sol-gel, se ha encontrado deseable obtener partículas de gel muy grandes, de un tamaño comprendido entre 3 y 6 mm que pueden convertirse en partículas de óxido esféricas. De hecho, en las técnicas nucleares ha surgido la necesidad de grandes partículas esféricas de óxido actínido.

10 Las partículas de este diámetro no pudieron hasta fecha reciente prepararse de acuerdo con los métodos usuales de sol-gel.

15 La invención tiene por objeto proporcionar un método de preparación de partículas grandes de gel actínido.

20 De acuerdo con la invención, se mezcla un sol de hidróxido actínido a una temperatura de 10°C o inferior con una solución de uno o más donadores de amoníaco. Por donadores de amoníaco, se entiende en relación con esto, compuestos que se descomponen en el agua y desprenden amoníaco. A continuación, el sol se gelifica por dispersión bajo la superficie de un líquido no miscible con el agua que tiene una temperatura comprendida entre 80° y

25
10.6.75

17 JUL 1973

95°C. Las densidades de la mezcla de sol y donador de amoníaco y del líquido no miscible con el agua deben, para este fin, estar comprendidas entre 1,7 y 2,0, y entre 1,4 y 1,6, respectivamente.

5 El líquido no miscible con el agua debe, además, tener una tensión interfacial moderadamente alta con respecto al agua a la temperatura de trabajo.

Por tensión interfacial moderadamente alta con respecto al agua, aplicada aquí a los soles de hidróxido actínido, se entiende, en relación con esto, un valor mayor que 30 dinas/cm.

Por supuesto, no se utilizará una sustancia tensioactiva, dado que la alta tensión interfacial requerida con respecto al agua se haría nula en tales condiciones.

15 Líquidos adecuados no miscibles con el agua que satisfacen los requisitos de densidad y de tensión interfacial elevada con respecto al agua, son, entre otros, tetracloroetano y tetracloroetileno (percloroetileno).

20 Soles útiles teniendo en cuenta los requisitos de densidad son soles de hidróxido actínido, que, después de la adición del agente gelificante, contienen una concentración de metal actínido comprendida entre 1,7 y 2,1 moles por cada kg de sol (moles/kg).

25 La concentración en moles/kg arriba indicada para los soles de hidróxido actínido se aparta de la in-

10.6.75

17 JUN 1975



dicación usual en moles por litro, siendo más fácil para fines analíticos pesar una cierta cantidad que medir un cierto volumen.

5

Se ha encontrado que el vertido del sol gota a gota bajo la superficie del sol líquido gelificante de una concentración mayor que la indicada arriba da lugar a gotas de un tamaño excesivamente pequeño y por tanto a un tamaño de partícula demasiado pequeño.

10

Una concentración menor produce realmente gotas de mayor tamaño, pero las gotas formadas exhiben una contracción mucho mayor, como resultado de lo cual no se obtiene todavía el tamaño requerido de partícula.

15

Las soluciones que contienen al mismo tiempo hexametilentetramina y urea son donadores de amoníaco excelentes.

20

Concentraciones ventajosas de hexametilentetramina y urea son las concentraciones de ambas sustancias comprendidas entre 1 y 2 moles/litro.

25

Se ha encontrado que la combinación de estos dos donadores de amoníaco se requiere para obtener no sólo un tiempo de conservación suficientemente largo del sol después del mezclado, sino también para obtener una gelificación suficientemente rápida.

10.6.75

Se pueden obtener inmediatamente partículas grandes por adición de 0,8 ml de una solución de concentración



1,5 molar de hexametilentetramina y de urea por cada 10 gramos de un sol actínido con una concentración de 2 moles/kg.

5 Se ha encontrado que cuando se utiliza tetracloroetileno como líquido gelificante, una temperatura comprendida entre 88 y 90°C conduce de un modo muy satisfactorio a la gelificación.

10 Esto puede estar relacionado de algún modo con la existencia de un azeótropo de tetracloroetileno y agua (composición: 17,2% en peso de agua y 82,8% en peso de C₂Cl₄; punto de ebullición 88,5°C)

15 Por tratamiento térmico, las partículas de gel obtenidas se pueden convertir en glóbulos de óxido actínido. Es posible mezclar el sol con carbono antes de añadir el donador de amoníaco; de este modo se obtienen partículas de gel con cierto contenido de carbono. Las partículas de gel que tienen cierto contenido de carbono se pueden convertir por tratamiento térmico en partículas de carburo actínido.

20 A continuación se dan tres ejemplos en los que la invención se ilustra con mayor detalle.

El ejemplo I se refiere a la gelificación de un sol mixto de hidróxido de torio-uranio (86% en moles de torio y 14% en moles de uranio^{VI}).

25 El ejemplo II se refiere a la gelificación de
10.6.75 - 5 -

un sol de hidróxido de uranio tetravalente.

El ejemplo III se refiere a la gelificación de un sol de hidróxido de torio/uranio (86% en moles de torio y 14% en moles de uranio^{VI}) con carbono.

5

Ejemplo I

Se enfrió en hielo una cantidad de 10 g de sol de hidróxido de torio-uranio (86% en moles de torio - 14% en moles de uranio^{VI}), de concentración 2 moles/kg, después de lo cual se añadieron 0,8 ml de una solución de hexametilentetramina-urea. La solución de "hexa"-urea contenía 216 gramos de "hexa" y 88 gramos de urea por litro.

10

La mezcla de sol y solución de donador de amoníaco se dispersó después bajo la superficie del líquido conforme a la distribución por gotas deseada en un recipiente de gelificación que contenía tetraclo roetileno a 90°C. La dispersión se efectúa preferiblemente por vertido gota a gota mediante pulverizadores.

15

La cantidad de sol que se mezcla con esta cantidad de donante de amoníaco tiene que dispersarse en tetracloroetileno en el transcurso de 6 minutos. Al cabo de un tiempo de espera mayor, la mezcla es demasiado viscosa, con lo que la dispersión por gotas se hace imposible.

20

Después de la dispersión, la película exterior

25

10.6.75



de las gotas se endurece suficientemente en el transcurso de 10 segundos para impedir la adhesión de las gotas entre sí.

5 Para la gelificación completa, es necesario un tiempo de permanencia de aproximadamente 20 minutos a la temperatura dada.

10 El agua expulsada de las gotas de sol durante la gelificación, flotaba sobre la capa de tetracloroetileno (percloroetileno), donde se evaporó en el transcurso ulterior del procedimiento de gelificación.

15 Después de gelificarse en el recipiente de gelificación, los glóbulos de gel obtenidos se sacaron de este recipiente y, después de ser enfriados a la temperatura ambiente, se enjuagaron con CCl_4 . Después de esto, los glóbulos se lavaron con una solución acuosa 1 molar de amoníaco; el tiempo de permanencia en la solución de amoníaco fue aproximadamente de media hora.

20 Después de filtrar, se dejó que los glóbulos se evaporasen durante una hora al aire.

Por último, los glóbulos se secaron a 70°C hasta alcanzar una humedad máxima de aproximadamente 2,5%.

Ejemplo II.

25 En lugar de un sol mixto de hidróxido de torio-uranio, en este caso se gelificó un sol de hidróxido de uranio tetravalente, de concentración 2 moles/kg. Las condiciones

10.6.75



de reacción restantes eran prácticamente las mismas que en el Ejemplo I.

Ejemplo III

5 Además de mezclar carbono con el sol de hidróxido de torio-uranio, las condiciones de reacción fueron prácticamente las mismas que en el Ejemplo I, con la excepción del tiempo de permanencia requerido para la gelificación completa y la máxima humedad permisible después del secado.

10 Para la gelificación completa en el caso de un sol mezclado con carbono, es suficiente un tiempo de reposo de aproximadamente 10 minutos. La máxima humedad permisible es en este caso de aproximadamente 3,5%.

15 A continuación se da una descripción del mezclado de un sol de hidróxido de torio-uranio con carbono.

20 Una cantidad de 100 gramos de sol de hidróxido de torio-uranio (86% en moles de torio y 14% en moles de uranio^{VI}), de concentración 2 moles/kg, se mezcló con 9,5 gramos de carbono. Con objeto de llevar la densidad final para la gelificación a un valor comprendido entre 1,8 y 1,9, se añadió una cantidad de 5 ml de agua. La mezcla obtenida se agitó después en una máquina mezcladora de sacudidas Turbula.

25 La limitación del contenido de humedad es ne-

10.6.75

17 JUN 1975

cesaria con objeto de evitar defectos tales como grietas y fisuras en los glóbulos durante un tratamiento de sinterización.

5

REIVINDICACIONES

10

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, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método para la preparación de partículas esféricas de gel de hidróxido de un elemento actínido, caracterizado por el hecho de que un sol de hidróxido de un elemento actínido se mezcla a una temperatura de 10°C o inferior con una solución de uno o más donadores de amoníaco y se gelifica luego por dispersión bajo la superficie de un líquido no miscible con el agua que tiene una temperatura comprendida entre 80°C y 95°C, estando comprendidas las densidades de la mezcla de sol y donante de amoníaco y del líquido no miscible con el agua entre 1,7 y 2,0

20

25

10.6.75



y entre 1,4 y 1,6 respectivamente, y el líquido no miscible con el agua tiene una tensión interfacial con respecto al agua que, a la temperatura de trabajo, es como mínimo 30 dinas/cm.

5

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el líquido utilizado que es no miscible con el agua es tetracloroetano o tetracloroetileno.

10

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por el hecho de que el sol de hidróxido actínido, después de la adición del agente de gelificación, tiene una concentración de metal actínido comprendida entre 1,7 y 2,1 moles/kg.

15

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado por el hecho de que el donador de amoníaco utilizado es una solución mixta de hexametilentetramina y urea.

20

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que el contenido de hexametilentetramina y el contenido de urea de la solución utilizada están comprendidos ambos entre 1 y 2 moles por litro.

25

6ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se añaden 0,8 ml de una solución de concentra-

10.6.75



ción aproximadamente 1,5 molar tanto de hexametilentetrami-
na como de urea por cada 10 gramos de sol con un conteni-
do de aproximadamente 2 moles/kg de metal actínido.

5 7ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el
hecho de que el líquido de gelificación utilizado es te-
tracloroetileno (C_2Cl_4), que tiene una temperatura com-
prendida entre 88° y 90°C.

10 8ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera de
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el
hecho de que se mezcla carbono con el sol antes de la
adición de donador de amoníaco.

15 9ª.- Un método de acuerdo con una cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el
hecho de que, por tratamiento térmico, las partículas
de gel obtenidas se convierten en partículas de óxido
esféricas.

20 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindica-
ción 8ª, caracterizado por el hecho de que las partícu-
las de gel obtenidas por tratamiento térmico se convier-
ten en partículas de carburo esféricas.

25 11ª.- Un método para la preparación de partí-
culas esféricas de gel de hidróxido de un elemento actí-
nido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
10.6.75 - 11 -

17 JUN 1975

tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

5

P.A. 17 JUN. 1975

Alberto de Elizaburu

For Power

10.6.75
IAG/

- 12 -

[Handwritten mark]