

438062

P.- 60.457

K-51 Sp

17 JUN. 1975

Int. Cl.⁴: C 01 G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de STICHTING REACTOR CENTRUM NEDERLAND

entidad holandesa

establecida en Scheveningsweg 112, La Haya, Holanda

por: " METODO PARA PREPARAR GRANULOS COMPUESTOS "

6.6.75

- 1 -

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a la preparación de gránulos consistentes en un hidrato de óxido metálico junto con carbono, óxido metálico y carburo metálico. Aunque la invención es aplicable a muchos hidratos de óxido metálico y a los óxidos y carburos que se pueden obtener de ellos, se aplica más particularmente a la preparación de partículas de hidrato de óxido de uranio (VI).

Es conocida la solidificación de soluciones acuosas concentradas de sales metálicas hidrolizables, por acción simultánea de amoníaco y calor, tras lo cual la sustancia sólida así obtenida se separa, se lava y se somete a tratamiento térmico. Si se desea, se puede dispersar carbono finamente dividido en la solución acuosa de sal metálica, si se desean preparar gránulos de hidrato de óxido metálico junto con carbono o carburo metálico.

Los metales de que se derivan las sales antes mencionadas deben tener hidróxidos que sean poco solubles en agua.

Se debe entender que el hidrato de óxido metálico mencionado en lo que antecede significa tanto un óxido hidratado como uno o más óxidos hidratados que contienen amoníaco.

Tres de tales compuestos están descritos, por

ejemplo, en la página 128 de la tesis del Dr. Ir. M.E.A. Hermans, Delft, 1.964:

$UO_3 \cdot \frac{5}{3}H_2O \cdot \frac{1}{3}NH_3$, $UO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O \cdot \frac{1}{2}NH_3$ y $UO_3 \cdot \frac{4}{3}H_2O \cdot \frac{2}{3}NH_3$, los cuales compuestos se derivan de $UO_3 \cdot 2H_2O$, habiendo sido reemplazada por amoniaco parte del agua de cristalización.

El amoniaco requerido para la solidificación se puede añadir en forma de solución concentrada de una o más sustancias de las que se desprenda amoniaco por calentamiento. La solidificación se efectúa subsiguientemente por calentamiento de las soluciones mixtas. Las sustancias capaces de desprender amoniaco por calentamiento en solución acuosa se indicarán en lo sucesivo como agentes que desprenden amoniaco.

El calentamiento se puede efectuar por cualquier método conocido. Por calentamiento de soluciones mixtas de sales y agentes que desprenden amoniaco se pueden obtener trozos de sustancia sólida.

Se pueden obtener partículas esféricas dispersando las soluciones mixtas de sales y agentes que desprenden amoniaco en una fase que sea inmisible con agua, que tenga una temperatura lo suficientemente alta para descomponer al agente que desprende amoniaco.

Es igualmente posible dispersar la solución de sal concentrada en una fase caliente, inmisible con agua, a través de la cual se pasa amoniaco gaseoso.

.. En relación con lo que antecede, se conoce mez-
clar soluciones de sales metálicas con un agente que des-
prende amoniaco, y dispersar luego esas soluciones en un
alcohol que tiene 4-10 átomos de carbono. En este senti-
do se supone que es posible cualquier combinación de
5 anión-cación de los cationes U^{+4} , $(UO_2)^{+2}$, Th^{+4} , Pu^{+4} ,
 $(PuO_2)^{+2}$, $(ZrO)^{+2}$, Be^{+2} e Y^{+3} , o mezclas de ellos. Los
cloruros, bromuros, nitratos, sulfatos, formatos y ace-
tatos se pueden mencionar como ejemplos de aniones ade-
cuados. La hexametiléntetramina, acetamida, carbonato
10 amónico, cianato amónico, urea, y mezclas de estas sus-
tancias, se mencionan como ejemplos de agentes que des-
prenden amoniaco.

Sin embargo, en la práctica se ha hallado que
15 de esta manera no se obtiene una solidificación homogénea
de la solución concentrada de nitrato de uranilo, de ma-
nera que, por ejemplo, no se pueden preparar microesferas
de trióxido de uranio a partir de esta solución.

Se ha hallado que es muy factible preparar es-
20 feras de trióxido de uranio, de la manera antes menciona-
da, a partir de soluciones concentradas de cloruro de
uranilo. Dado que el cloruro de uranilo es mucho menos
fácil de obtener comercialmente que el nitrato de urani-
lo, el nitrato de uranilo es un material de partida me-
25 jor, en principio, para la preparación de materiales de

fisión para reactores nucleares. Además, las trazas de cloruro en el producto final son a menudo indeseadas.

La presente invención busca el aumento de las posibilidades de aplicación del nitrato de uranilo como material de partida para materiales de fisión granu-
5 dos. Aunque la invención se refiere más en particular a soluciones de nitrato de uranilo, existen ciertamente otros campos de aplicación de muchas otras sales con un catión hidrolizable que pueden producir un hidróxido
10 que es poco soluble en agua.

Según la invención, se toman como material inicial soluciones de sal con defecto de anión. Por solución de sal con defecto de anión se quiere decir soluciones de sal cuya proporción entre base conjugada y me-
15 tal es menor que la de la sal normal, sujeto a la salvedad de que el ión OH no se considera como base conjugada.

Los métodos posibles de preparación de soluciones de sal con defecto de anión son:
20 eliminación de aniones de soluciones de sal, o preparación directa de soluciones de sal con defecto de anión, disolviendo óxidos metálicos en un defecto de ácido, o disolviendo óxidos metálicos en una solución de la sal normal.

25 Son ejemplos de métodos directos de preparación

de soluciones de sal con defecto de anión: los métodos de preparación de nitrato de uranilo con defecto de nitrato, disolviendo trióxido de uranio en un defecto de ácido nítrico o en solución de nitrato de uranilo.

5 La eliminación de aniones de una solución normal de sal se efectúa preferiblemente poniendo en contacto la solución con un intercambiador de aniones líquido. Son intercambiadores de aniones líquidos muy adecuados: las aminas primarias, tal como Primene JMT, disueltas
10 en un disolvente orgánico.

 El uso de soluciones con defecto de anión ofrece, entre otras, la ventaja de que esas soluciones pueden tener unas concentraciones de catión mucho mayores que las soluciones de sal normales o sin defecto de
15 anión. Por ejemplo, una solución de nitrato de uranilo con defecto de nitrato se puede preparar en concentraciones de 3,5 molar o más. Una solución de nitrato de uranio de esta clase tiene una proporción molar entre nitrato y uranio de aproximadamente 1,5, en vez de 2.

20 Se ha hallado, como fenómeno sorprendente, que una solución de nitrato de uranilo con defecto de nitrato, de esta clase, se podía mezclar con un exceso de agente que desprende amoníaco, sin causar una solidificación extemporánea.

25 Tras mezclar, las soluciones mixtas se disper-

saron en una fase caliente inmisible con agua, como resultado de lo cual tuvo lugar la solidificación en forma de microesferas.

5 Una ventaja adicional del uso de soluciones con defecto de anión es que ahora se necesita menos solución de agente que desprende amoniaco para provocar la hidrólisis completa, ya que una parte de los aniones ya ha sido eliminada. Como resultado de ambas causas antes mencionadas, las soluciones mixtas contienen mucha menos
10 agua que la que tendrían con soluciones de sales normales.

Por estas razones, se necesita eliminar menos agua de las porciones o gotas que se desea solidificar, en comparación con las soluciones normales; en otras palabras, la contracción es menor. Gracias a esa menor
15 contracción se pueden preparar ahora mejores productos finales.

Se suponía antes que las partículas granulares de sustancia sólida solo se podían preparar a partir de
20 las soluciones de sal con defecto de anión, antes mencionadas, tras tratamiento adicional. El tratamiento adicional consistía, por ejemplo, en digerir y seguir tratando con un intercambiador de aniones, como resultado de lo cual se formaban soles.

25 La preparación de esferas de óxido de uranio a

partir de soluciones de nitrato de uranilo con defecto de nitrato solo se halló posible anteriormente tras una costosa reducción del uranio hexavalente a tetravalente, en fase líquida.

5 Para mejorar el tiempo en almacenamiento y la capacidad para tratamiento de las soluciones mixtas de sal con defecto de anión y agente que desprende amoníaco, es muy ventajoso enfriar ambas soluciones, antes de mezclar, hasta una temperatura por debajo de 10° C, y almacenar la mezcla a esa temperatura, preferiblemente en ausencia de luz. Cualquier solidificación prematura de las soluciones mixtas, debida a descomposición de la sustancia que libera amoníaco, se puede evitar por enfriamiento.

10 La necesidad de partículas esféricas muy grandes de óxido y carburo de actínido ha sido últimamente muy pronunciada en la técnica nuclear.

 Se ha hallado posible, según el nuevo método antes mencionado, preparar grandes partículas esféricas de hidrato de óxido metálico, mezclado o sin mezclar con carbono, con un diámetro entre 3 y 6 mm. Para este fin, la solución de sal con defecto de anión, a la que si se desea se añade carbono finamente dividido, se dispersa en una fase caliente no miscible con agua, con una densidad que es entre 0 y 0,5 g/cm³ menor que la de las so-

luciones mixtas. La fase no miscible con agua debe tener en este caso una temperatura entre 65° y 120° C, y tener a la temperatura de trabajo una tensión interfacial, respecto al agua, de al menos 25 dinas/cm.

5 Para la preparación de grandes partículas esféricas de hidrato de óxido de actínido, las soluciones de sal de actínido con defecto de anión, a las que, si se desea, se han añadido carbono finamente dividido y agente que desprende amoníaco, deben tener una concentración
10 de metal actínido comprendida entre 0,1 y 2 moles por kg de solución de sal con defecto de anión (moles/kg).

 La concentración en moles/kg antes indicada para las soluciones de sal de actínido con defecto de anión se desvía del valor normal expresado en moles por
15 litro. Para fines analíticos, es más fácil pesar una cierta cantidad de una solución de sal muy concentrada que medir un cierto volumen de tal solución.

 Buenas combinaciones de densidades, para las soluciones de sal con defecto de anión mezcladas con los
20 agentes que desprenden amoníaco y las fases inmiscibles con agua, son las densidades entre 1,1 y 1,6, y entre 0,6 y 1,6, g/cm³, respectivamente.

 El uso de líquidos orgánicos que formen con el agua un azeótropo que tenga un punto de ebullición menor
25 que 100° C, a una temperatura igual o mayor que el punto

de ebullición del azeótropo, es muy ventajoso para la eliminación de agua de las gotas en solidificación.

Los líquidos inmiscibles con agua adecuados, que cumplen con los requisitos de densidad relativa alta y tensión interfacial grande respecto al agua, antes mencionados, son, entre otros, tetracloruro de etano, 5 tetracloruro de etileno (percloroetileno), y posiblemente tetracloruro de carbono, o mezclas de estas sustancias.

10 Un líquido inmiscible con el agua muy adecuado es el tetracloruro de etileno, a una temperatura entre 88° y 95° C. El tetracloruro de etileno forma con el agua un azeótropo que tiene un punto de ebullición de 88,5° C, y una composición de 17,2 por ciento en peso de 15 agua y 82,8 por ciento en peso de tetracloruro de etileno.

Para hacer que las gotas grandes de líquido permanezcan estables en la fase inmiscible con agua, esta fase debe tener una tensión interfacial grande respecto al agua, y la diferencia de densidad de las dos fases 20 debe permanecer entre ciertos límites.

Para soluciones de sal con defecto de anión de densidad relativa alta, esta condición es satisfecha por los líquidos antes mencionados, tetracloruro de etano, 25 tetracloruro de etileno y tetracloruro de carbono.

Para soluciones de sal con defecto de anión de menor densidad relativa, estos líquidos ya no son satisfactorios, debido a su mayor diferencia de densidad. Parecería que la forma correcta de disminuir la diferencia de densidad sería la dilución con líquidos de menor densidad relativa.

Sin embargo, se ha hallado que el líquido de menor densidad debe tener igualmente una tensión interfacial grande respecto al agua. De hecho, solo se conoce y se puede obtener comercialmente un número relativamente pequeño de tales líquidos con tensión interfacial grande respecto al agua. Son líquidos adecuados de menor densidad y tensión interfacial grande con respecto al agua, por ejemplo, el benceno, heptano, hexano, tolueno, xilenos, o mezclas de ellos o líquidos similares.

Además de líquidos que forman azeotropo, es perfectamente posible usar alcoholes superiores calientes que estén saturados de agua y sean inmiscibles con agua a la temperatura de trabajo.

Debido al hecho de que la fase alcohólica está caliente y saturada de agua, no tiene propiedades deshidratantes. Como resultado de unas propiedades deshidratantes demasiado poderosas, aparecen grietas en la gota solidificada, en el curso del lavado con amoníaco.

En este sentido, el Alphanol-79 es una mezcla

de alcoholes muy adecuada. El Alphanol-79 es una mezcla, que se puede obtener en el comercio, de alcoholes superiores con un peso molecular medio de 127. En vez del Alphanol-79, también es adecuado el 2-etilhexanol. Se ha hallado que el aceite de parafina del comercio es igualmente un medio de solidificación excelente. Además, resultó que eran aplicables las mezclas de aceite de parafina del comercio con los hidrocarburos clorados, alcoholes superiores, o disolventes orgánicos, o mezclas de estas últimas sustancias, antes mencionados.

Las propiedades de los óxidos y/o carburos de ciertos metales actínidos se pueden perfeccionar por adición de una o más de otras sales, a las soluciones de sal de actínido con defecto de anión.

Entre tales metales actínidos se pueden entender, en este contexto: uranio, plutonio, americio, curio, y cualesquier metales con número atómico aún mayor.

Las otras sales metálicas son las sales de torio, circonio, hafnio, itrio y la totalidad de los quince metales de tierras raras.

(Se ha de observar que el promecio se ha de incluir también entre los metales de tierras raras que se pueden usar).

La mejora buscada se refiere a una estabilidad mejor de los óxidos de actínido, mejor conductividad, tér-

mica de estos óxidos de actínido, e incorporación de un veneno nuclear que controle la reactividad en combustibles nucleares de óxido y carburo.

5 Por mejor estabilidad de óxidos de actínido se quiere decir mejor estabilidad respecto a agua y oxígeno, en lo que respecta a oxidación y en lo que respecta a la aparición de indeseables cambios repentinos de volumen, en el caso de una elevación de temperatura debida a transiciones de fase.

10 Con dióxido de uranio, esto se consigue estabilizando la estructura de fluorita. Por adición de, por ejemplo, sales de itrio a una solución de nitrato de uranilo con defecto de nitrato, se mejora la conductividad térmica del óxido de uranio preparado a partir
15 de esa solución.

Añadiendo a las soluciones de sal de actínido con defecto de anión, antes mencionadas, sales de metales de tierra rara o de hafnio, los cuales metales tienen una gran sección transversal activa para neutrones, se
20 pueden obtener partículas de óxido o carburo para fisión con un llamado veneno combustible. Los metales de tierra rara con gran sección transversal activa para neutrones son el samario, europio, gadolinio o disprosio; se pueden usar igualmente sales de fracciones de metales de
25 tierra rara que contienen los elementos antes menciona-

dos, para fines de control de reactividad.

Con referencia a la adición de sales de torio a una solución de sales de uranilo con defecto de anión, se observa que hasta ahora no ha resultado posible, sin
5 reducir el uranio hexavalente en la fase líquida. Preparar soles con una proporción uranio a torio mayor que 1; véase la solicitud de patente española 438.060 de la solicitante. La solicitud de patente española 438.060 trata de la preparación de soles mixtos de uranio hexavalente y torio tetravalente, y geles, óxidos y carburos que
10 se pueden preparar a partir de ellos.

En la solicitud de patente española 438.060 se indica que es deseable que el diseño de reactores nucleares no esté restringido a causa de la limitada
15 elección de proporciones uranio a torio en sustancias fisionables granulares. Usando soles que contienen una proporción uranio a torio de hasta 1 : 1, en vez de los soles anteriormente usuales que tienen una proporción uranio a torio de 1 : 4, la solicitante en la solicitud de
20 patente española 438.060 reivindica un aumento de la elección de materiales fisionables, sin tener que recurrir a la costosa operación de reducir uranio hexavalente en fase líquida.

Usando soluciones mixtas con defecto de anión,
25 de sales de torio y uranilo, se puede obtener, según

los procedimientos antes mencionados, cualquier proporción uranio a torio deseada, en materiales fisiónables granulares, sin reducir la sal de uranilo en fase líquida.

5 Se ha hallado que un método muy adecuado para preparar materiales fisiónables mixtos de uranio-torio es retirar aniones de una solución mixta de sales de uranio hexavalente y torio tetravalente.

10 Para este fin, la solución de las sales mixtas se trata preferiblemente con un intercambiador de aniones líquido, tal como Primene JMT. El Primene JMT es una mezcla, disponible en el comercio, de aminas primarias, y se usa en solución en una fase orgánica.

15 Si una solución de una sal de uranilo que ha sido tratada con un intercambiador de aniones líquido se añade a una solución de sal de torio que ha sido igualmente tratada con un intercambiador de aniones, es posible que se forme un precipitado, dependiendo de la proporción molar entre metal y base conjugada, y de la fuerza de concentración del metal.

20

 Por esta razón, será preferible tratar una solución mixta de sales de uranio (VI) y torio (IV) con el intercambiador de aniones líquido.

25 La invención se aclara más a continuación, en un cierto número de ejemplos descritos en detalle.

En algunos experimentos de ámbito menor, se prepararon microesferas de hidrato de óxido de uranio (VI) dispersando la solución de nitrato de uranilo con defecto de nitrato, mezclada con una solución de hexametileno-tetramina (hexa-metilen-tetramina, llamada en lo sucesivo hexa) en mezclas de tetracloruro de carbono y líquidos de menor densidad.

Igualmente, se prepararon trozos de hidrato de óxido de uranio (VI) mezclando una solución de nitrato de uranilo con defecto de nitrato con una solución de hexa, y calentando luego. Por solidificación de las soluciones mixtas se obtuvieron trozos de sustancia sólida, que se lavaron con solución de amoníaco.

El Ejemplo I trata de la preparación de una solución de nitrato de uranilo con defecto de nitrato.

El Ejemplo II trata de la preparación de esferas de hidrato de óxido de uranio (VI), y esferas de UO_2 de ellas.

El Ejemplo III trata de la preparación de esferas de hidrato de óxido de uranio (VI) que contienen carbono.

Los Ejemplos IV y V tratan de la preparación de esferas mixtas de hidrato de óxido de uranio hexavalente y torio tetravalente, con alto contenido de hidrato de óxido de uranio (VI).

El Ejemplo VI trata de la preparación de esfe-
ras de hidrato de óxido de torio (IV) con bajo conteni-
do de hidrato de óxido de uranio (VI).

5 Los Ejemplos VII, VIII y IX tratan de la pre-
paración de esferas de dióxido de uranio que contienen,
respectivamente, Zr, La e Y.

El Ejemplo X trata de la preparación de esfe-
ras de dióxido de uranio que contienen plutonio.

EJEMPLO I

10

Una cantidad de 320 ml de $UO_2(NO_3)_2$ 1 molar se
introdujo en un vaso de vidrio de 500 ml de capacidad.
Se añadieron a la solución de $UO_2(NO_3)_2$ 50,3 g de Primene
JMT disueltos en 50 ml de Shellsol A. Luego se agitó in-
15 tensamente la solución durante 1 minuto con un Vibromis-
cher. Tras haber parado el Vibromischer, la fase orgáni-
ca y la fase acuosa se separaron tras unos pocos minutos.
La fase acuosa se separó por drenado y se evaporó hasta
una concentración de 3,6 mol/l de uranio (VI).

20

Se halló por medida que la capacidad de inter-
cambio del Primene JMT ascendía a 2,92 meq. de HNO_3 /gra-
mo de amina.

25

Por tanto, en lo que antecede, la cantidad de
 HNO_3 extraída era $50,3 \cdot 2,92 \approx 147$ m mol de HNO_3 . La
cantidad de NO_3^- originalmente presente era $320 \cdot 1 \cdot 2 =$

640 m mol. Tras la extracción queda de NO_3^- : $640 - 147 = 493$ m mol, de manera que la proporción molar nitrato a uranio es $\frac{493}{320} = 1,54$.

5 Como comprobación, se determinaron las cantidades reales de NO_3^- y de UO_2^{2+} , y la proporción nitrato a uranio así hallada fué 1,55.

EJEMPLO II

10 A 10 ml de la solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ desnitrada, concentrada hasta una concentración 3,2 molar según el Ejemplo I, la cual solución se enfrió hasta 5°C , se añadió una cantidad de 20 ml de una solución de hexa 2 molar, igualmente enfriada hasta 5°C .

15 Tras haber mezclado las dos soluciones, la mezcla se pulverizó en forma de gotas mediante agujas de inyección, en Alphanol-79 saturado de agua, que tenía una temperatura aproximadamente cercana a 90°C .

20 Tras un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 minuto en el Alphanol, las microesferas formadas se retiraron del líquido. Luego se lavaron las esferas sobre un filtro, con tetracloruro de carbono, para eliminar residuos de Alphanol. Tras este lavado con tetra, las esferas se liberaron de NH_4NO_3 por lavado con 50 ml de amoníaco concentrado (25% en peso), tras lo cual los residuos de amoníaco se eliminaron finalmente por aclarado

25

con 50 ml de acetona o metil-etil cetona.

5 Tras un periodo de contacto con la atmósfera, las esferas amarillas fueron sinterizadas, tras haber sido secadas, a una temperatura de 1150°C, en un horno con atmósfera de hidrógeno gaseoso.

Los diámetros de las esferas de UO_2 finalmente obtenidas variaban entre $> 500 \mu$ y $< 1000 \mu$, dependiendo del tamaño original de la gota.

10 En los experimentos que forman la base del Ejemplo II no se intentaron determinar las condiciones óptimas para obtener esferas de diámetros muy grandes.

EJEMPLO III

15 A 10 ml de una solución de nitrato de uranilo con defecto de nitrato, en la que el nitrato de uranilo tenía aproximadamente la fórmula $UO_2(NO_3)_{1,5}(OH)_{0,5}$, y era 2,9 molar, se añadió una cantidad de 1,64 g de carbono "United 15", tras lo cual se efectuó la homogeneización. Tras enfriar hasta 5°C se añadió una cantidad de 20 ml
20 de una solución de hexa 2 molar, enfriada hasta 5°C.

Esto fué seguido por todas las operaciones según el Ejemplo II, con excepción del calentamiento en el horno.

25 El producto consistía en microesferas cargadas con carbono.

EJEMPLO IV

5 Una mezcla consistente en 10 ml de una solución de nitrato de torio desnitrada, con concentración de torio de 1,3 moles por litro y proporción nitrato a torio de 1,13, y 50 ml de una solución de nitrato de uranilo desnitrada, con concentración de uranio de 2,93 moles por litro y proporción nitrato a uranio de 1,36, fué enfriada en agua de hielo. De la mezcla obtenida, se mezcló 1 ml con 2 ml de una solución de hexa 2 molar, igualmente enfriada en agua de hielo.

10 Esto fué seguido por todas las acciones según el Ejemplo II, con excepción del calentamiento en el horno.

15 EJEMPLO V

20 Una mezcla de 7,2 ml de solución de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ con una concentración de 2,23 moles/l y 68,9 ml de solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ con una concentración de 2,09 moles/l fué diluída con agua hasta una concentración total de uranio y torio de 1 mol/l. Después de esto, la solución diluída fué agitada durante 1 minuto con una solución de 17,8 ml de Primene JMT y 17,8 ml de Shellsol A.

25 Por último, después de la separación del líquido orgánico, la solución desnitrada fué evaporada hasta una concentración de aproximadamente 3 moles/l.

El análisis de la solución de sal desnitrada y concentrada fué como sigue:

$$U = 1,89 \text{ moles/kg}$$

$$Th = 0,24 \text{ moles/kg}$$

5 $NO_3^- = 2,45 \text{ moles/kg}$

$$\text{Densidad } 1,74 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{(NO_3^-)}{(Th) + (U)} = 1,15$$

10 Tras enfriar en agua de hielo, una cantidad de 2 ml de la anterior solución fué mezclada con 2 ml de una solución de hexa 2 molar, que había sido igualmente enfriada en agua de hielo.

15 Tras esto, la solución mixta fué inyectada en Alphanol-79 caliente que tenía una temperatura de 90°C.

Se formaron microesferas naranja-amarillas que, tras lavar en una solución de amoniaco al 25% en peso, y aclarar con acetona, se secaron a una temperatura de 60°C.

20 EJEMPLO VI

Una mezcla de 44,8 ml de solución de $Th(NO_3)_4$ que tenía una concentración de 2,23 moles por litro, y 9,6 ml de solución de $UO_2(NO_3)_2$ que tenía una concentración de 1,89 moles por litro, fué agitada durante 1 minuto con una solución de 110,3 ml de Primene JMT en 110,3 ml

25

de Shellsol A. Tras esto, la fase orgánica fué separada de la fase acuosa, y la solución de sal desnitrada resultante fué concentrada hasta una concentración aproximadamente 3 molar.

5 El análisis de la solución de sal desnitrada concentrada fué como sigue:

$$\text{Th} = 0,68 \text{ moles/kg}$$

$$\text{U} = 0,12 \text{ moles/kg}$$

$$\text{NO}_3^- = 1,22 \text{ moles/kg}$$

$$\text{Densidad} = 1,26 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{(\text{NO}_3^-)}{(\text{Th})+(\text{U})} = 1,53$$

10

15

1 ml de la anterior solución se mezcló, tras haber sido enfriado con agua de hielo, con 1,6 ml de una solución de hexa, igualmente enfriada con agua de hielo, que tenía una concentración de 2 moles por litro.

20

Las operaciones de solidificar las esferas, lavar y secar se efectuaron según los métodos indicados en el Ejemplo V.

EJEMPLO VII

25

Una cantidad de 1,288 gramos de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disolvió a temperatura ambiente en 1 ml de agua. Al

6.6.75

líquido viscoso, algo opalescente, obtenido se añadió una cantidad de 7 ml de una solución de nitrato de uranilo 3,0 molar, con defecto de uranilo, con una proporción molar nitrato a uranio de 1,5. La solución mixta obtenida
5 contiene entonces 18,3 por ciento en átomos de Zr y 81,7 por ciento en átomos de U(VI); la densidad es $1,83 \text{ g/cm}^3$ a una concentración total de Zr y U de 3,02 moles/l.

De la solución mixta, se enfrió 1 ml hasta una temperatura menor que 10°C , y se mezcló con una solución
10 igualmente enfriada de agente que desprende amoníaco. La solución del agente que desprende amoníaco contenía 1,5 moles/l de hexa y 1,5 moles/l de urea. Tras esto, la mezcla se introdujo en una columna de solidificación que contenía aceite de parafina del comercio, a 90°C . Tras solidificación,
15 las esferas se retiraron, se aclararon con tetracloruro de carbono y se lavaron durante media hora con solución de amoníaco 14 molar.

Las esferas lavadas se secaron durante 1 hora al aire, y luego se sinterizaron en atmósfera de hidrógeno gaseoso a una temperatura de aproximadamente 1200°C .
20

EJEMPLO VIII

Una cantidad de 1,301 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvió a temperatura ambiente en 1 ml de agua. A la solución obtenida se añadió una cantidad de 7,6 ml de una
25

5 solución de nitrato de uranilo 3,0 molar, con defecto de nitrato, que tenía una proporción molar nitrato a uranio de 1,5. La solución obtenida de esta manera contenía 11,7 por ciento en átomos de La y 88,3 por ciento en átomos de U(VI), al tiempo que la densidad era 1,9 gramos/cm³ a una concentración total de La y U(VI) de 2,9 moles/l. De esta solución, una cantidad de 1 ml se transformó en esferas según los métodos indicados en el Ejemplo VII.

10 EJEMPLO IX

15 Una cantidad de 0,683 g de Y₂O₃ se disolvió con calentamiento en aproximadamente 2 ml de HNO₃ concentrado. Tras haber expulsado cuidadosamente por evaporación el exceso de HNO₃, se obtuvo un líquido viscoso transparente. A la solución de itrio obtenida se añadió, con agitación, una cantidad de 9 ml de una solución de nitrato de uranilo 3,0 molar, con defecto de nitrato, con una proporción molar nitrato a uranio de 1,5.

20 La solución mixta obtenida contenía 10,0 por ciento en átomos de Y y 90,0 por ciento en átomos de U(VI), al tiempo que la densidad era 1,9 gramos/cm³ a una concentración total de Y y U(VI) de 3,3 moles/l. De esta solución, una cantidad de 1 ml se transformó en esferas según los métodos indicados en el Ejemplo VII.

25

6.6.75

EJEMPLO X

Una cantidad de 1 ml de una solución de nitrato de uranio 3,51 molar, con defecto de nitrato, que tenía una proporción molar nitrato a uranio de 1,52, se mezcló con 0,2 ml de una solución de nitrato de plutonio 2,24 molar acidificada. La solución mixta resultante contiene 11,3 por ciento en átomos de Pu y 88,7 por ciento en átomos de U(VI). La densidad de la solución de nitrato de uranio con defecto de nitrato es 2,05 g/cm³.

A la solución mixta se añadieron 3 ml de una solución de agente que desprende amoníaco, según el Ejemplo VII, sin enfriamiento, y se inyectó en un líquido orgánico calentado a 110°C, el cual líquido consistía en partes iguales de aceite de parafina y percloroetileno. Las esferas solidificadas se trataron luego según los métodos indicados en el Ejemplo VII, y se calentaron a 1200°C en atmósfera de hidrógeno gaseoso, como resultado de lo cual se obtuvieron bien formadas esferas de 800 a 900 μ .

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero

no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presenta para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5

10

15

20

25

1ª.- Método para preparar gránulos compuestos por un hidrato de óxido metálico, un hidrato de óxido metálico con carbono, un óxido metálico y un carburo metálico, donde el hidrato de óxido está compuesto más en particular por hidrato de óxido de uranio (VI), haciendo que una solución acuosa concentrada de una o más sales metálicas hidrolizables, más en particular nitrato de uranio, de las cuales sales metálicas el hidróxido sea solo ligeramente soluble en agua, y a la cual solución se añade, si se desea, carbono finamente dividido, solidifique por acción simultánea de amoníaco y calor, tras lo cual la sustancia sólida así obtenida se separa, se lava y se somete a tratamiento térmico, caracterizado dicho método porque se toman como materiales de partida soluciones de sal con defecto de anión.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de sal con defecto de anión a la que se añade, si se desea, carbono finamente dividido, mezclada con una solución de agentes que desprenden amoníaco, se dispersa en una fase líquida, inmisible con agua, que tiene una temperatura entre 65 y 120°C,

donde la diferencia de densidad entre los dos líquidos está comprendida entre 0 y 0,5 g/cm³, y la fase inmisible con agua tiene una tensión interfacial respecto al agua de al menos 25 dinas/cm, a la temperatura de trabajo.

5

3^a.- Método según la reivindicación 2^a, caracterizado porque una solución con defecto de anión, de una o más sales de metales actínidos, más en particular nitrato de uranilo, se mezcla con una solución del agente que desprende amoníaco, donde la concentración de metal actínido en la solución mixta tiene un valor entre 0,1 y 2 moles/kg.

10

4^a.- Método según la reivindicación 2^a o 3^a, caracterizado porque la solución de sal con defecto de anión, mezclada con una solución de un agente que desprende amoníaco a la que se añade, si se desea, carbono finamente dividido, y la fase inmisible con agua, tiene una densidad entre 1,1 y 1,6, y entre 0,6 y 1,6 g/cm³, respectivamente.

15

5^a.- Método según una de las reivindicaciones 2^a a 4^a, caracterizado porque la mezcla de solución de sal con defecto de anión y sustancia que desprende amoníaco se dispersa en una fase orgánica que forme con el agua un azeótropo que tenga un punto de ebullición menor que 100°C, y una temperatura igual o mayor que el pun-

20

25

to de ebullición del aceótropo.

5 6ª.- Método según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la solución de sal con defecto de anión, mezclada con los agentes que desprenden amoníaco, se dispersa en tetracloruro de etano, tetracloruro de etileno, tetracloruro de carbono o mezclas de estas sustancias.

10 7ª.- Método según la reivindicación 6ª, caracterizado porque se usa tetracloruro de etileno a una temperatura entre 88 y 95°C.

15 8ª.- Método según la reivindicación 7ª, caracterizado porque mezclas de tetracloruro de etano, tetracloruro de etileno o mezclas de estas sustancias se diluyen con disolventes orgánicos de menor densidad y tensión interfacial grande respecto al agua.

9ª.- Método según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el disolvente de dilución usado es benceno, hexeno, heptano, tolueno, xilenos o mezclas de esas sustancias.

20 10ª.- Método según una de las reivindicaciones 2ª y 3ª, caracterizado porque la mezcla de solución de sal con defecto de anión y sustancia que desprende amoníaco se dispersa en una fase orgánica caliente consistente en alcoholes superiores que a la temperatura de trabajo estén saturados de agua.

25

11ª.- Método según la reivindicación 10ª, caracterizado porque aquella dispersión se efectúa en Alphanol-79, 2-etilhexanol o mezclas de ellos, saturados de agua.

5 12ª.- Método según una de las reivindicaciones 2ª a 11ª, caracterizado porque como fase inmisible con agua se emplean aceite de parafina o mezclas de aceite de parafina con uno o más alcoholes superiores, hidrocarburos clorados o disolventes orgánicos o mezclas de alcoholes superiores.

10 13ª.- Método según una de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque el material inicial consiste en mezclas de soluciones de sal con defecto de anión, de uno o más metales actínidos tales como uranio, plutonio, americio, curio, y posiblemente metales de mayor número atómico, por una parte, con sales de torio, circonio, hafnio, itrio y los metales de tierras raras, por otra parte.

15 14ª.- Método según la reivindicación 13ª, caracterizado porque el material inicial consiste en una solución mixta de una sal con defecto de anión de uranio (VI) y una sal de torio (IV), la cual solución se prepara eliminando aniones de una solución mixta de las sales antes mencionadas.

20 25 15ª.- Método según la reivindicación 14ª, caracte-

terizado porque una solución mixta de una sal de uranio (VI) y una sal de torio (IV) se trata con un intercambiador de aniones líquido.

5 16ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade una solución ácida de alguna otra sal, a una solución con defecto de anión de sal de uranio.

10 17ª.- Método según la reivindicación 16ª, caracterizado porque se añade una solución ácida de nitrato de itrio (III) o plutonio (IV) a una solución de nitrato de uranio con defecto de nitrato.

15 18ª.- Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade uno o más agentes que desprenden amoníaco a la solución de sal con defecto de anión, y porque ambas soluciones se enfrían antes de mezclar hasta una temperatura menor que 10°C.

19ª.- Método para preparar gránulos compuestos.

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

20 Este Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 JUN 1975
P.A. Alberto de Euzaburu
Por Foster.

6.6.75
MTR.