

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	450931	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	17 MAR. 1977		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 26 11 750.0	19 de Marzo de 1976		Alemania.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			G21C		

64	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento y dispositivo para la sinterización de pastillas de combustible nuclear.

71	SOLICITANTE (S)
	ALKEM GMBH., entidad alemana.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	residente en 645 Hanau 11, Postfach 11 00 69, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Peter Funke.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. Jaime Gomez-Acebo y Modet.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la sinterización de pastillas de combustible nuclear a partir de óxidos de combustible nuclear y mezclas de óxidos de combustible nuclear en atmósfera de horno reductora. Por combustible nuclear se entienden aquí el uranio, el plutonio y el torio, por si solos o en mezcla.

Por motivos de sencillez se habla sin embargo sólo de dióxido de uranio en las siguientes ejecuciones.

La fabricación de pastillas de combustible nuclear se efectúa de modo en si conocido mediante prensado de UO_{2+x} superestequiométrico pulverulento y/o mezclas de UO_{2+x} superestequiométrico con PuO_2 pulverulento, formándose cuerpos prensados de diferente geometría. Estos cuerpos prensados se fabrican bien sin adición de aglomerantes y deslizantes en útiles de prensa engrasados automáticamente con aceite de engrase de diferente procedencia, o con adición de aglomerantes y deslizantes, como por ejemplo estereato-Zn, dehenato-Zn, parafinas o materiales similares.

Después del prensado los cuerpos moldeados se meten en recipientes de transporte altamente refractarios, las denominadas barquillas de transporte, se hacen pasar por un horno de sinterización pasante calentado con resistencias y revestido con ladrillos altamente refractarios, donde bajo gases reductores, como hidrogeno y/o gas noble/hidrogeno o mezclas de nitrogeno/hidrogeno, se reduce primeramente la parte superestequiométrica del UO_{2+x} a $UO_{2.00}$ estequiométrico, y a continuación se sinterizan a temperaturas de $1.700^{\circ}C$. los cuerpos moldeados, formandose pastillas densas y estables.

En el caso especial de la fabricación de cuerpos sinterizados de UO_2/PuO_2 para reactores de agua ligera o reactores reproductores, por motivos de seguridad (formación de gas detonante),

para la reducción del UO_{2+x} superestequiométrico, se emplea una mezcla de gas que contiene sólo un máximo del 8% de hidrogeno.

5. De este modo el potencial de reducción de la mezcla gaseosa (expresada como entalpia libre parcial del oxigeno que, en el sistema H_2/H_2O , es proporcional a la relación H_2/H_2O), se reduce mucho respecto al hidrogeno puro, lo cual dá lugar a una considerable prolongación del tiempo de reducción y, al estar directamente a continuación el horno de sinterización, a una prolongación equivalente del tiempo de sinterización.
10. Debido al agua de reacción que se produce en la reducción disminuye más el potencial de reducción, ya que asciende en el gas la concentración de agua. Con el fin de que la mezcla gaseosa actue todavia reduciendo, la relación de presión parcial de H_2/H_2O no debe ser menor de 10:1. Con el fin de compensar esta variación del potencial de reducción, que es de nuevo proporcional a la cantidad de óxido reducida por unidad de tiempo, puede meterse en el horno gas nuevo seco. Al haber pasos de por ejemplo 12 kgs. de $UO_{2.2}$ /hora tienen que hacerse pasar por el horno en total $35 m^3$ de mezcla gaseosa por hora, con el fin de que no quede por debajo la relación
15. $H_2/H_2O = 10:1$.
20. Al sinterizarse pastillas de combustible nuclear de UO_2/PuO_2 puede producirse a las altas temperaturas existentes en óxido en conjunto subestequiométrico, condicionado por la reducción de Pu (IV) a Pu (III). Según sea el campo de utilización previsto, o se trate de un reactor de agua ligera o un reactor recuperador, es deseable bien un óxido estequiométrico o un óxido subestequiométrico. Para ajustar la estequiometría deseada en cada caso, es necesario ajustar un potencial de reducción en cada caso diferente en la
25. parte de alta temperatura del horno. Este se ajusta mediante humectación del gas nuevo a concentraciones de agua previamente calcula
- 30.

das.

Las exigencias que se dan por consiguiente en la técnica del procedimiento en lo referente al potencial de reducción en la parte de reducción y la parte de sinterización del horno pasante, son así pues exáctamente en contrasentido.

5. Si se emplea para la reducción y sinterización la económica mezcla de nitrógeno/hidrógeno, se encuentra una impurificación inadmisiblemente del combustible nuclear por nitrógeno. Este puede eliminarse de nuevo mediante un tratamiento por temperatura a temperaturas superiores a 1000°C , bajo gases nobles o mezclas de gas noble/hidrógeno, y conduce necesariamente a utilizar como gas de reducción y gas de sinterización sólo la cara mezcla de gas noble/hidrógeno, en tanto se use sólo una mezcla gaseosa para ambas partes del horno.

10. Se impuso por tanto el cometido de encontrar un procedimiento en el que durante la reducción del cuerpo prensado estequiométrico pueda utilizarse un gas muy reductor, es decir pueda hacerse pasar por el horno en grandes cantidades un gas lo más seco posible, en virtud de las cantidades de gas necesariamente altas sea posible el empleo de una mezcla de gas relativamente barata, en la zona de alta temperatura pueda utilizarse una mezcla gaseosa cuyo potencial de reducción sea ajustable diferentemente para los diferentes casos de empleo, en todos los casos sea sin embargo menor que en la zona de reducción, como mezcla gaseosa pueda emplearse en cualquier caso, al enfriarse el cuerpo sinterizado a temperaturas inferiores a 1.000°C ., una mezcla de gas noble/hidrógeno.

15. Este cometido se soluciona según la invención porque las pastillas de combustible nuclear pasan primero con velocidad y tiempo de permanencia ajustables por un horno de reducción para ajustar la estequiometría de los óxidos de combustible nuclear, luego
- 20.
- 25.
- 30.

se llevan enfriadas a una estación de control y a continuación pasan por un horno de sinterización con tiempo de permanencia y velocidad de paso ajustable independientemente.

5. La reducción de tales cuerpos prensados en principio superestequiométricos se efectúa por ejemplo en un horno de mufla calentado por fuera, cuyo perfil de temperatura puede adaptarse, mediante correspondiente regulación de distintos circuitos de calefacción, en amplios campos (100 - 1.000°C), al transcurso de temperatura óptima para la marcha de la reacción, en dependencia de
10. diversas condiciones marginales (parte proporcional de la superestequiometría, cantidad de cuerpos prensados por unidad de tiempo, forma de los cuerpos prensados, reactividad del polvo). Para mantener baja la concentración de agua correspondientemente al transcurso de la reducción, se prevén en diversos lugares puntos de insuflado de gas adicionales. Una vez abandonada la mufla puede verificarse muy rápidamente en la estación de control si se ha llevado a
15. cabo totalmente la reducción. Este control puede realizarse por ejemplo visualmente, ya que por ejemplo la coloración de los cuerpos prensados permite sacar una conclusión sobre el estado estequiométrico.
20. Esto tiene la ventaja de que ya prematuramente puede determinarse si los cuerpos prensados están suficientemente reducidos, ya que en el caso de una reducción insuficiente se producirían en la sinterización defectos que limitarían su empleabilidad. Bajo ciertas circunstancias tales cuerpos prensados tendrían incluso
25. que tirarse como granalla.
30. Como gas de reducción puede utilizarse una mezcla de nitrógeno/hidrógeno que tiene considerables ventajas de costes. La velocidad de paso y las dimensiones de la mufla pueden adaptarse en forma óptima a las condiciones de reducción y de material dadas.

Sobre todo la velocidad de paso es independiente de la velocidad de paso del horno de sinterizar.

5. Mediante el empleo de una mufla cerrada calentada por fuera resultan otras ventajas debido a que es posible recambiar circuitos de calefacción defectuosos sin las condiciones dificultosas de trabajar con piezas contaminadas radioactivamente, a que las condiciones de la corriente del gas y el balance de cantidades son mejor dominables que en los hornos dotados de revestimiento permeable al gas, así como finalmente a que los productos de desintegración del lubricante y/o del aglomerante y el deslizante, no se condensan ya incontroladamente en los lugares más fríos de la envuelta del horno, sino que se expulsan de la mufla con el gas caliente. Mediante el empleo de mezclas de nitrógeno/hidrógeno es además posible la utilización de separadores de polvo electroestáticos, que junto al polvo cogen también los productos de desintegración del aceite de engrase y/o del aglomerante y del deslizante.
10. Los separadores electroestáticos no son utilizables en presencia de argón (como el más barato de los gases nobles), ya que el argón se ioniza ya a tensión relativamente alta, y entonces se perfora el separador. Pero es necesario un alto grado de separación ya que el gas del horno sólo puede entregarse al aire exterior a través de filtros absolutos.
15. Pero es necesario un alto grado de separación ya que el gas del horno sólo puede entregarse al aire exterior a través de filtros absolutos.
- 20.

25. La sinterización de los cuerpos prensados reducidos se realiza una vez pasada una estación de control ya citada, en un horno calentado por resistencias y revestido con ladrillos altamente refractarios.

- Ya que no tiene que efectuarse ninguna reducción más, el potencial de reducción en el horno puede ajustarse en cualquier magnitud necesaria, sin repercusiones sobre la reducción precedente.
30. En conjunto es para esto necesaria sólo una pequeña cantidad de una

mezcla de gas noble/hidrogeno, ya que el material a sinterizar está ya reducido y por lo tanto no se produce agua adicional. Esto trae consigo además considerables ventajas de costes respecto a la técnica del procedimiento usual hasta ahora.

5. Mediante el desacoplamiento de la reducción y la sinterización, la longitud del horno de sinterizar y la velocidad de paso pueden adecuarse en forma óptima a las exigencias del servicio, tales como requerimiento de espacio y descarga máxima posible por una parte y a las exigencias al óxido sinterizado, como por ejemplo la
10. garantía de un tiempo de permanencia mínimo en la zona de alta temperatura, por otro lado.

15. El aparato que se necesita para la realización de este procedimiento está representado esquemáticamente en la figura. El horno de reducción está designado con 3, éste está refrigerado exteriormente por agua 32, su arrollamiento de calefacción 31 se encuentra por fuera de la cámara del horno propiamente dicha, que está conectada a través de tuberías 33a, b y c a una fuente, no representada, de una mezcla gaseosa N_2H_2 . Esta mezcla gaseosa abandona de nuevo la cámara del horno por la tubería 34 y se depura en un
20. dispositivo 35. Allí se condensan los aglomerantes que eventualmente son expulsados y se separa electrostáticamente el polvo. El producto sinterizado se encuentra sobre barquillas de transporte no representadas, de material altamente refractario, como por ejemplo molibdeno, y se pone en la entrada 1 en el canal de transporte 19
25. que atraviesa toda la instalación. Después de la entrada está prevista una exclusiva de entrada 2 que cierra la cámara interior del horno de reducción 3 de la atmósfera exterior. Una vez pasado este horno está prevista de nuevo una exclusiva de salida 4 de construcción similar, que sirve para el mismo fin. Este canal 19 tiene delante
30. de esta exclusiva una refrigeración de agua 12 que sigue enfriando

hasta la temperatura ambiente del producto sinterizado ya enfriado en el horno 3. Las horquillas de transporte llegan, una vez pasada la exclusiva de salida 4, a una estación de control 5 que puede estar desarrollada al mismo tiempo también como almacén intermedio. Allí se determina por ejemplo si el proceso de reducción realizado en el horno 3 ha transcurrido en orden. El almacén intermedio posibilita además diferentes pasos en el horno de reducción y en el siguiente horno de sinterización continuo 7. Este está dotado de nuevo de una refrigeración exterior por agua 72 y el arrollamiento de calefacción eléctrico que hace posibles temperaturas de sinterización de hasta 1.700°C , máximos, se encuentra dentro de la cámara del horno propiamente dicha. Por las tuberías 73 y 74 se alimenta y evacua una mezcla de argón e hidrógeno con contenido de vapor de agua regulable. Las exclusas 6 y 8 que hay delante del horno de sinterizar 7 se ocupan de que no llegue ninguna atmósfera perjudicial al espacio interior del canal de transporte 19. Para el restante enfriamiento de los cuerpos prensados que abandonan el horno en estado sinterizado acabado, se dispone la refrigeración de agua 13 del canal de transporte 19. En la salida 9 del canal de transporte 19 pueden tomarse entonces de la instalación abierta las barquilla de transporte, y las pastillas de combustible nuclear pueden llevarse a su ulterior utilización, como por ejemplo esmerilado.

Este procedimiento se aclara ahora más detalladamente en dos ejemplos.

25.

Ejemplo 1

Mezclas de polvo de UO_2/PuO_2 de estequiometría 2,2 (relación oxígeno-metal) se prensan sin aglomerante, formandose cuerpos prensados en un campo de densidad de $5,5 \text{ gr/cm}^3$. Estos cuerpos prensados se cargan en barquillas de transporte de molibdeno, llevando cada barquilla de transporte un peso de cuerpos prensados de apro-

30.

ximadamente 4 kgs. Estas barquillas de transporte se meten luego en el horno de reducción 3 por la exclusiva 2.

5. Este horno tiene un perfil de temperatura de tal modo que la temperatura asciende desde la temperatura ambiente a 1.000°C en la primera cuarta parte de la longitud del horno, se mantiene ésta temperatura en la mitad de la longitud del horno y desciende de nuevo a temperatura ambiente en la última cuarta de la longitud.

10. A través de las tuberías 33a, b y c fluye en el horno una cantidad total de $35 \text{ m}^3/\text{h}$. de nitrógeno con el 8% de hidrógeno, siendo menor de 10 ppm el contenido de humedad del gas entrante. La cantidad total de gas se introduce en el horno 3 de manera que entran $15 \text{ m}^3/\text{h}$ por las tuberías 33a en la salida del horno y $10 \text{ m}^3/\text{h}$ por las otras dos tuberías de introducción de gas b y c en la zona caliente.

15. La velocidad de paso de las barquillas de transporte se elige de manera que entran o bien salen de nuevo del horno aproximadamente 12 kgs. de cuerpos prensados de UO_2 , es decir tres barquillas de transporte, por hora. El contenido de humedad del gas de sinterización que abandona el horno 3 por un tubo colector 34, se mide continuamente. Si este sobrepasa un cierto valor, de 8.000 vpm H_2O , se produce una alarma y tiene que reducirse la velocidad de paso o tiene que cargarse una menor cantidad de cuerpos prensados en las distintas barquillas de transporte. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente las barquillas de transporte se sacan del horno 3 y se llevan a la estación de control o bien al almacén intermedio 5. Allí se realiza una verificación al azar de la estequiometría. Si ésta es menor de $\text{UO}_{2,05}$ las barquillas de transporte se meten en el horno de sinterización 7 propiamente dicho con una temperatura mayor de 1.600°C . La velocidad de paso por este horno se regula unitariamente para todos los cuerpos pren-

20.

25.

30.

- sados, de manera que los tiempos de permanencia en la zona de temperatura máxima permanece igual y corresponde a las exigencias del diseñador del combustible nuclear. Por este horno de sinterización se hace circular una mezcla de gas de argón y el 8% del hidrógeno asi como un contenido de agua ajustable arbitrariamente. Este contenido de agua se ajusta de manera que el potencial de oxígeno (relación hidrógeno: agua) del gas a las temperaturas de sinterización es igual al potencial de oxígeno en las pastillas de combustible nuclear de estequiometría deseada, a la misma temperatura. La cantidad de gas a imponer está limitada a un máximo de $10 \text{ m}^3/\text{h}$.

Ejemplo 2

- Polvos de UO_2/PuO_2 de estequiometría 2,2 se prensan una vez adicionados aglomerantes y/o deslizantes, formando cuerpos prensados de un campo de densidad de $5,6 \text{ gr}/\text{cm}^3$, y una vez prensados se cargan en las barquilla de transporte. También aquí se pone de nuevo un peso de cuerpos prensados de aproximadamente 4 kgs por barquilla y luego se meten éstas en el horno de reducción 3.

- El perfil de temperatura de este horno así como el abastecimiento de gas para el proceso de reducción, son los mismos que en el ejemplo 1. Sin embargo la velocidad de paso se ha de elegir de manera que la expulsión de aglomerantes y/o deslizantes no dé lugar a daños permanentes en los cuerpos prensados. La velocidad límite superior admisible se determina experimentalmente y se ajusta como valor límite en el accionamiento de transporte no representado. El gas que sale del horno 3 por el tubo colector 34 se lleva por el dispositivo 35 donde se condensan el aglomerante y deslizante expulsado y es evacuado del horno mediante la corriente de gas caliente. Igualmente tiene lugar ya una despolvoración de la corriente de gas por camino electroestático.

- El ulterior tratamiento del cuerpo prensado se efectua del

mismo modo que en el ejemplo 1.

5. Otras indicaciones, por ejemplo sobre las velocidades de paso, no pueden generalizarse, ya que éstas dependen de la composición de las pastillas de combustible nuclear así como de sus dimensiones geométricas, y como es también usual puede determinarse con facilidad experimentalmente.

10. Resumiendo se ha de decir todavía que esta forma de llevar el procedimiento en la que se separan los procesos de reducción y las sinterización propiamente dicha, permite ajustar y mantener para ambas zonas condiciones de servicio óptimas, de manera que el producto final se obtiene en la mejor calidad posible.

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento y dispositivo para la sinterización de pastillas de combustible nuclear, a partir de óxidos de combustible nuclear y mezclas de óxidos de combustible nuclear en atmósfera de horno reductora, cuyo procedimiento se caracteriza porque se hacen pasar las pastillas de combustible nuclear primero con velocidad y tiempo de permanencia ajustables por un horno de reducción para ajustar la estequiometría de los óxidos de combustible nuclear,
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las pastillas de combustible nuclear se enfrían a una estación de control y a continuación se hacen pasar por un horno de sinterización con tiempo de permanencia y velocidad de paso ajustable independientemente.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las pastillas de combustible nuclear se tratan en ambos hornos separados uno de otro, a diferentes temperaturas y en atmósferas gaseosa independientes entre sí y diferentes compuestas, y/o con diferentes cantidades de gas que pueden contener opcionalmente diferentes concentraciones de humedad.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizados porque las pastillas de combustible nuclear se enfrían a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, entre ambos hornos.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizados porque el primer horno se asiste con una mezcla gaseosa elegida entre N_2 y 4-8% de H_2 y N_2 y 4-12% de CO, mientras que el segundo horno se asiste con una mezcla de gas noble y 4-8% de H_2 .
30. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque como gas noble se emplea argón.
30. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caract

terizados porque la temperatura en el primer horno se ajusta hasta 1.000°C (en las pastillas), y en el segundo horno se ajusta entre 1.000 y 1.760°C.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizados porque la corriente de gas del primer horno se ajusta de manera que el gas que circula en contracorriente respecto a las pastillas de combustible nuclear no contiene en la salida del horno más del 0,8% en volumen de H₂O.

10. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque el gas en el segundo horno puede humedecerse adicionalmente hasta una relación H₂ : H₂O = 10 : 1.


15. 9.- Dispositivo para la aplicación del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el horno de reducción se calienta por fuera y se enlaza con dispositivos para la condensación del aglomerante expulsado.

10.- Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque el horno de reducción se equipa con un separador de polvo electrostático.

20. 11.- Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque se prevén varios orificios de entrada para gas seco, distribuidos por la longitud del horno.

25. 12.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el horno de sinterización se desarrolla como horno de pared fría con calefacción dentro de la envuelta del horno estanca al gas.

13.- Procedimiento y dispositivo para la sinterización de pastillas de combustible nuclear, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

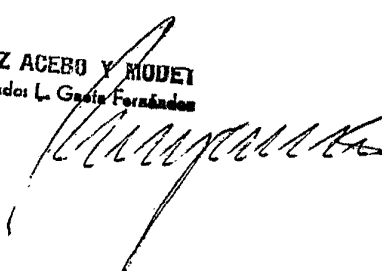


Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

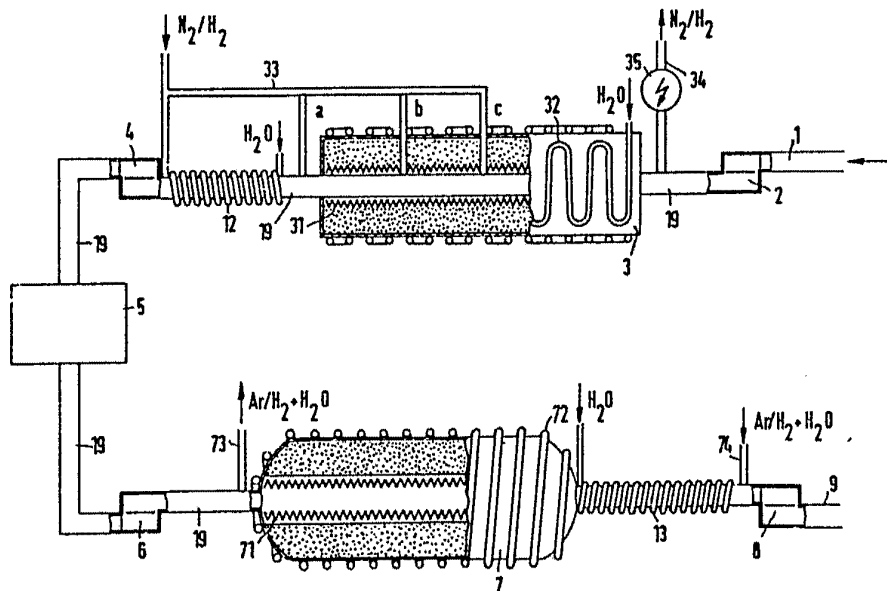
Madrid, 17 MAR. 1977

ALKEN GMBH.

GOMEZ ACEBO Y MOJER
s. p. Firmado: L. Gómez Fernández



L. A. LA
VARIABLE



Madrid 28 MAR 1977

GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ

Firmador L. Gómez Acebo y Muñoz