



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	466.675	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		6-2-1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		766.142	7-2-1977		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			G 21 F		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA DESPRENDER PRODUCTOS DE FISION VOLATILES DE UN COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO"	

71	SOLICITANTE (S)
EXXON NUCLEAR COMPANY, INC.	
(U.S. 766.142)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
777 106th Avenue, N.E., C-00777, Bellevue, Washington, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
Lane A. Bray y Allyn L. Boldt	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	
(P.-67.982)	

Esta invención se refiere a un procedimiento para desprender productos de fisión volátiles de aglomerados combustibles irradiados, bien con NO_2 o con una mezcla de NO_2 con sus productos de disociación, O_2 y NO .

5 Uno de los problemas con que se tropieza en el retratamiento de un combustible nuclear irradiado es la extrema dificultad en separar los productos de fisión volátiles de las soluciones de reacción del proceso de retratamiento. Esto es especialmente importante en lo
10 que respecta a la separación de tritio, ya que el isótopo tritio es sumamente difícil de separar de soluciones acuosas. El isótopo del hidrógeno tritio tiene un periodo de semidesintegración de aproximadamente 12,26 años y es un producto de fisión ternario producido en pequeñas cantidades
15 másicas, aproximadamente 0,03 gramos en cada tonelada de combustible. No obstante, debido al volumen de combustible irradiado que se anticipa será producido para el año 2000 con objeto de satisfacer las necesidades eléctricas mundiales, podrían producirse volúmenes significativos de
20 tritio. La recuperación de tritio en instalaciones de retratamiento de combustibles nucleares de diseños convencionales, no es práctica debido a las cantidades muy pequeñas de tritio existentes en cada tonelada de combustible. El tritio, en forma de agua tritiada, llega a mezclarse
25 íntimamente con los miles de litros de agua del proceso en la instalación. La separación isotópica del tritio de este gran volumen de agua sería necesaria antes de que el agua pudiera desprenderse al estado líquido o de vapor. Ya que la separación isotópica del tritio en tales
30 volúmenes de agua no es práctica, es necesario desarrollar

una técnica para la separación de productos de fisión volátiles de combustibles irradiados antes de retratamiento con agua.

El problema de separar productos de fisión volátiles de combustibles irradiados se encuentra en el retratamiento de combustibles de dióxido de uranio irradiado y de óxidos mixtos irradiados, es decir, UO_2 y PuO_2 . El problema de separar los productos de fisión volátiles viene aumentado por el hecho de que los productos de fisión volátiles están retenidos en el interior de la red cristalina del combustible irradiado y por tanto no pueden ser separados moliendo o pulverizando el combustible.

Un procedimiento para la separación de productos de fisión volátiles de un combustible irradiado ha sido desarrollado por los Oak Ridge National Laboratories EE.UU., y se conoce con el nombre de voloxidación, estando descrito en el Informe de los Oak Ridge National Laboratories, ORNL-TM-3723. La voloxidación es un procedimiento de oxidación de combustibles irradiados en presencia de oxígeno a una temperatura controlada con objeto de formar un polvo muy fino de U_3O_8 . El procedimiento de voloxidación es sensible a la temperatura y se ha estimado que en una instalación comercial grande la temperatura de reacción habría de ser mantenida dentro de un intervalo estrecho, probablemente a aproximadamente $480^{\circ}C$ más o menos $10^{\circ}C$. Debido al intervalo de temperatura, críticamente estrecho, aumentaría la dificultad de hacer funcionar instalaciones de retratamiento a gran escala. La presente invención se refiere a un método para desprender el pro-

ducto de fisión volátil de un combustible irradiado en un tiempo comercial razonable y bajo condiciones de tratamiento comercialmente razonables, con lo que resulta una notable reducción de los costos en el retratamiento de combustibles nucleares irradiados.

La presente invención, ampliamente, es un procedimiento para oxidar combustibles nucleares irradiados con objeto de desprender los productos de fisión volátiles, es decir, yodo, xenón, kriptón y tritio. Combustibles irradiados de dióxido de uranio o de óxidos mixtos se oxidan con un óxido de nitrógeno, por ejemplo dióxido de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno, a la temperatura de reacción de este procedimiento, está en equilibrio con sus productos de disociación, monóxido de nitrógeno y oxígeno. Así pues el oxidante puede ser añadido al estado de dióxido de nitrógeno, los productos de disociación del dióxido de nitrógeno (monóxido de nitrógeno y oxígeno) o como una mezcla de dióxido de nitrógeno y sus productos de disociación. El oxidante puede diluirse con un gas, tal como nitrógeno o monóxido de nitrógeno, sin efecto nocivo substancial. La temperatura de la reacción de oxidación puede estar comprendida entre aproximadamente 325°C y 800°C, preferiblemente entre aproximadamente 350°C y 780°C. Más preferiblemente, la reacción se mantiene a una temperatura comprendida entre 350°C y 650°C.

La reacción de oxidación se mantiene durante un tiempo suficiente para convertir los aglomerados de combustible irradiado en un polvo fino que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 0,105 milímetros y preferiblemente inferior a 0,045 milímetros. El calentamiento

to a temperaturas de reacción superiores a 800°C dará por resultado una aglomeración del polvo fino y por tanto debe ser evitado.

5 El conjunto de combustible irradiado, después de retirar del reactor, se deja enfriar por lo general, y después las barras de combustible se abren por corte o se cortan en pedazos con objeto de preparar el combustible irradiado para el retratamiento. El combustible nuclear irradiado se coloca después en un recipiente reactor y se hace pasar a través del reactor dióxido de nitrógeno solo o mezclado con sus productos de disociación. El sistema se calienta a una temperatura de reacción entre 10 325° y 800°C. Durante la reacción de oxidación los gases de fisión, en particular el tritio, en cantidades casi 15 cuantitativas, se desprenden en el sistema gaseoso de separación. Durante la reacción, se oxida UO_2 formando UO_3 y/o U_3O_8 .

Conforme a esta invención puede colocarse en el recipiente reactor un combustible nuclear irradiado, 20 es decir, UO_2 o una mezcla de UO_2 y PuO_2 , y oxidarse con óxido de nitrógeno, por ejemplo, dióxido de nitrógeno o una mezcla de dióxido de nitrógeno y sus productos de disociación, oxígeno y monóxido de nitrógeno. La oxidación se lleva a cabo colocando el combustible irradiado en el 25 recipiente reactor, calentando a una temperatura de reacción comprendida entre aproximadamente 350° y 780°C, en presencia del óxido de nitrógeno. El combustible irradiado se calienta durante un periodo de tiempo suficiente para reducir el combustible irradiado a un polvo fino 30 (U_3O_8 y UO_3). El tiempo de reacción puede variar dependien

do del volumen del material en el reactor, del tamaño de los fragmentos de combustible, del tamaño de partícula del UO_2 y de la temperatura y la composición del gas. El polvo fino tiene un tamaño medio de partícula de menos de 0,105 milímetros y preferiblemente un diámetro medio de partícula de menos de 0,045 milímetros.

El tritio desprendido puede ser recogido al estado de tritio gas o puede ser oxidado para formar THO, enfriado y recogido como líquido (TNO_3 , HTO, etc).

Con objeto de demostrar la eficacia de esta invención, se oxidaron aglomerados de combustible en una instalación ordinaria de laboratorio. Los aglomerados de combustible se colocaron en un recipiente de muestra y se insertó en un tubo de combustión. Se usó un par termoeléctrico para el control de la temperatura. Un horno tubular se colocó en torno al tubo de combustión para proporcionar calor al sistema. El oxidante se hizo pasar a través del tubo de combustión como un gas. El tritio liberado durante la oxidación fue convertido en THO en un horno de óxido de cobre y se condensó en un dedo frío.

EJEMPLO 1

Muestras de un gramo de un combustible irradiado de óxido de uranio (UO_2) y un combustible de óxido mixto (UO_2/PuO_2), fueron oxidadas cada una durante cuatro horas con NO_2 a $400^\circ C$. Al término del periodo de cuatro horas, el combustible irradiado se encontraba en forma de un polvo muy fino. El polvo resultante se disolvió en 15 mililitros de HNO_3 8 molar durante un periodo de tiempo comprendido entre tres y cuatro horas a $100^\circ C$., se fil-

tró y se tomó muestra para determinar el tritio que permanecía en solución. Una muestra adicional de un gramo de cada uno de los combustibles irradiados, sin oxidación con NO_2 , se disolvió directamente en HNO_3 8 molar durante aproximadamente 4 horas a 100°C , se filtró y tomó muestra para determinar el tritio proporcionando una muestra patrón. Los sólidos residuales filtrados para ambas muestras, la patrón y la de ensayo, se disolvieron después con HNO_3 8 molar más ácido fluorhídrico 0,005 molar, y se tomó muestra de la solución resultante para determinar el contenido de tritio de los sólidos. Los resultados de la oxidación de las dos muestras de combustible se indican en la Tabla I que figura a continuación:

5

10

15

20

25

30

TABLA I

	Combustible	Tritio encontrado $\mu\text{Ci/g}$ solución del disolvente del UO_2	Sólidos	Tanto por ciento de tritio en comparación con el patrón.
1				
2				
3	UO_2 Patrón	159,0	0,05	-
4	UO_2 oxidado con NO_2	0,17	0,12	0,2%
5	UO_2/PuO_2 Patrón	20,4	0,11	-
6	UO_2/PuO_2 oxidado con NO_2	0,64	0,4	5%

Puede apreciarse de los resultados anteriores que la oxidación con NO_2 del combustible antes de la disolución separó eficazmente el tritio del combustible. La solución de disolución del óxido mixto y los sólidos poseían el 5% del contenido inicial de tritio.

EJEMPLO 2

Se llevó a cabo una serie de operaciones bajo condiciones isotérmicas a temperaturas de 300°C a 800°C usando muestras de aglomerados de combustible de UO_2 para determinar la velocidad de reacción. Cuando la oxidación fue completa el aglomerado de combustible se convirtió en un polvo finamente dividido y la muestra de combustible mostró una ganancia de peso del 4% en peso. Se observaron los resultados existentes en la gráfica de la Figura 1 de los dibujos, en la que en ordenadas se representa el cambio de peso en % y en abscisas el tiempo en minutos.

Para operaciones a temperaturas de 325°C a 600°C el producto final era un polvo. Las operaciones llevadas a cabo a 350° , 500° y 600° aparecen como aproximadamente equivalentes.

EJEMPLO 3

Se llevó a cabo una serie de experimentos con velocidades de calentamiento constantes, para ensayar el efecto de diluir el oxidante, NO_2 , con nitrógeno, con los resultados existentes en la gráfica de la Figura 2 de los dibujos. En dicha gráfica en ordenadas se representa el cambio de peso y en abscisas la temperatura en $^\circ\text{C}$. Las

muestras de combustible eran aglomerados de UO_2 . Hay que hacer notar que la velocidad de reacción para la oxidación del UO_2 en NO_2 es relativamente insensible a dilución con N_2 .

5

EJEMPLO 4

Para determinar la influencia de la dilución con NO sobre la oxidación del UO_2 , se efectuó un experimento con velocidad de calentamiento constante con NO_2 y NO añadido como mezcla oxidante, con los resultados existentes en la Figura 3, en cuyos ejes se representan las mismas magnitudes que en la Figura 2.

10

El oxidante usado fue una mezcla 1:1 de NO_2 y NO . Se observa que cantidades crecientes de NO tienden a reducir la velocidad de reacción para la oxidación de UO_2 con NO_2 .

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento para desprender productos de fisión volátiles de un combustible nuclear irradiado, que comprende hacer reaccionar aglomerados del combustible nuclear irradiado con un oxidante de óxi-
do de nitrógeno a una temperatura de reacción comprendida entre aproximadamente 325º y 800ºC, durante un periodo de tiempo suficiente para formar un polvo fino, con
15 lo que se desprenden los productos de fisión volátiles.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el combustible irradiado se selecciona del grupo que consta de óxido de uranio, óxido de plutonio y sus mezclas.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la temperatura de reacción se mantiene entre aproximadamente 350º y 650ºC.

25 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el oxidante está constituido esencialmente por dióxido de nitrógeno.

30 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el oxidante está constituido esencialmente por una mezcla de dióxido de nitrógeno, oxígeno y monóxido de nitrógeno.

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que los productos de fisión volátiles son xenón, yodo, kriptón y tritio.

5 7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el oxidante se diluye con un gas.

8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, en el que el gas diluyente es nitrógeno.

10 9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, en el que el gas diluyente es monóxido de nitrógeno.

10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, en el que el dióxido de nitrógeno está equilibrado con sus productos de disociación, oxígeno y monóxido de nitrógeno.

15 11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el oxidante consiste esencialmente en productos de disociación de dióxido de nitrógeno.

20 12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el oxidante consiste esencialmente en una mezcla de nitrógeno y sus productos de disociación.

13^a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA DESPRENDER PRODUCTOS DE FISIÓN VOLÁTILES DE UN COMBUSTIBLE NUCLEAR IRRADIADO".

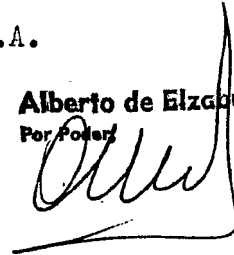
25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 DIC. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



5

10

15

20

25

30
3.2.78
JMM/.

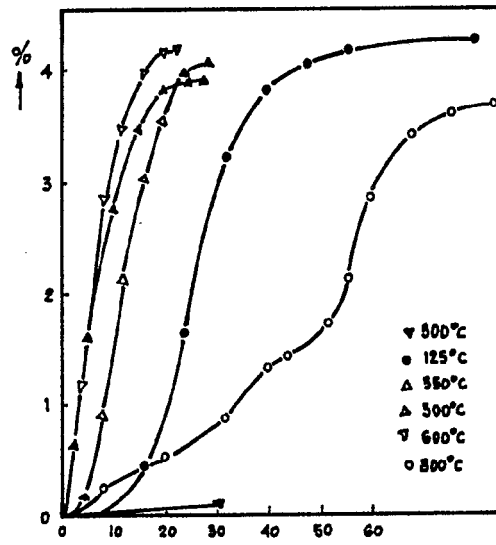


FIG-1

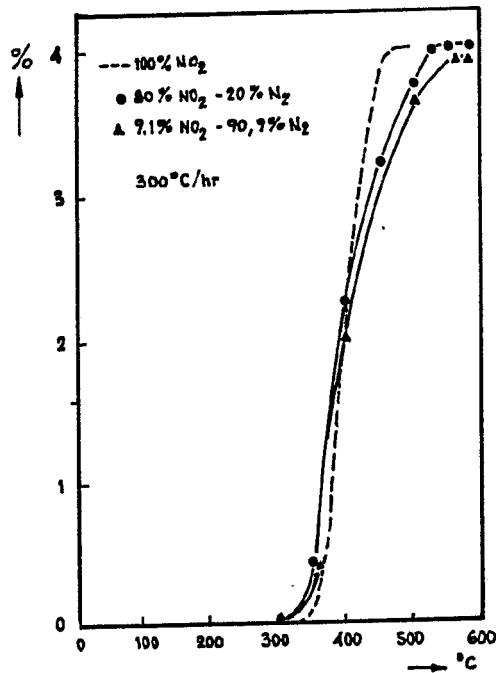


FIG-2

Alberto de Elzaburo
 For Record

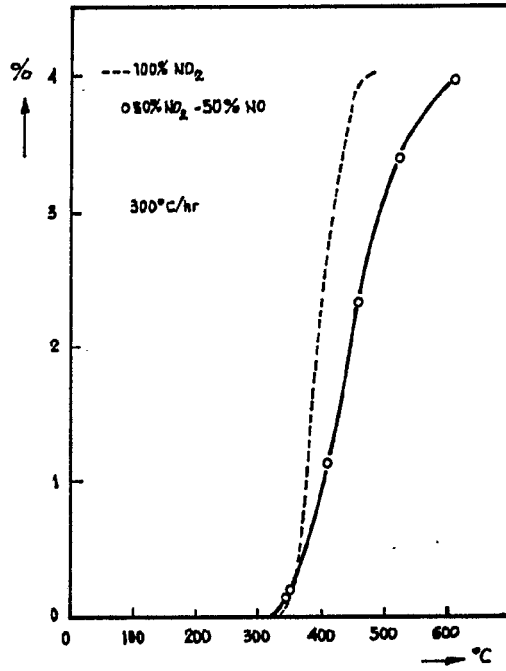


FIG-3

Alberto de Lizaburu
For Podes