

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

5 DIC. 1978

ES

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

NUMERO

470379

A 1

FECHA DE PRESENTACION

31 MAYO 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 24 710.5	1 de Junio 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
51 G01G/G21C		
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLVO DE DIOXIDO DE URANIO		
71 SOLICITANTE (S)		
REAKTOR-BRENNELEMENT UNION GMBH		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Hanau 11, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Manfred Becker, Dipl. Ing. Ulrich Jenczio Ing. Thomas Sondermann		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polvo de dióxido de uranio según el cual  $UF_6$  gaseoso se alimenta simultáneamente con  $NH_3$  y  $CO_2$  a un recipiente con agua, el carbonato de uranilo amónico (AUC) allí precipitado se separa por filtración de la lejía madre y después se transforma en un lecho arremolinado con ayuda de vapor de agua, como gas soporte, y un gas de efecto reductor en  $UO_2$ . Tales procedimientos se describen por ejemplo en las Publicaciones alemanas DOS 1 592 477 y 1 592 471.

Como el polvo de  $UO_2$  obtenido, con respecto a su ulterior empleo como tabletas de combustible nuclear, solo debiera contener una proporción lo mas reducida posible de fluor, también se ha recomendado además reducir drasticamente el contenido en fluor de los polvos de  $UO_2$  terminados mediante un tratamiento a continuación de pirohidrólisis a temperaturas superiores a  $650^\circ C$  y bajo exclusión de gases reductores, tales como, por ejemplo, hidrógeno, véase la Publicación alemana 2 127 107. La reducción del contenido en fluor de los combustibles nucleares sigue siendo sin embargo una meta urgente en el ulterior desarrollo de los procedimientos para la obtención de polvos de  $UO_2$ . Asimismo se busca una mayor economía en estos procedimientos de obtención.

Este cometido se solucionó, según la presente invención, empleandose amoniaco ( $NH_3$ ) como gas de efecto reductor. Hasta ahora se transformaba el producto intermedio para la obtención de  $UO_2$ , esto es, el carbonato de uranilo amónico, en un lecho fluidificado con ayuda de vapor de agua como gas soporte, e hidrógeno como gas de efecto reductor al  $UO_2$ . Ahora se propone  $BH_3$  como gas de efecto reductor que asimismo se alimenta con vapor de agua como gas soporte al lecho fluidificado. Allí se disocia el gas de amoniaco en sus componentes nitrógeno e hidrógeno, siendo la parte de efecto reductor de este gas por lo tanto en ultimo lugar también el hidrógeno. Contrario

a los procedimientos hasta ahora empleados el gas de amoníaco es sin embargo, con respecto a la cantidad equivalente de hidrógeno, considerablemente más barato que el gas de hidrógeno puro y ya se emplea en la preparación del AUC, por lo que se suprime un mayor mantenimiento en almacén de hidrógeno.

A esto, sin embargo, no solo va unido con abaratamiento de los costes de fabricación del combustible nuclear, sino también una disminución muy extraordinaria del contenido de fluor, tal y como primeramente no podía ser prevista.

En la Figura 1 se han representado esquemáticamente instalaciones para la realización de este procedimiento. En la descripción a continuación figuran ulteriores detalles del procedimiento así como los resultados y las ventajas logradas con él.

Primeramente sea mencionado que el hidrógeno que se forma por la descomposición térmica del amoníaco en el lecho fluidificado es en aproximadamente un 60 % más barato que el hidrógeno puro que se venía empleando en los procedimientos hasta ahora usuales. Partiendo de esta apreciación económica sería primeramente imaginable el descomponer el amoníaco en una instalación de cracking en sus componentes nitrógeno e hidrógeno y alimentar estos junto con vapor de agua como gas soporte a lecho fluidificado para la obtención del  $UO_2$ . Esta posibilidad correspondiente a la presente invención se puede simplificar sin embargo mediante alimentación directa del amoníaco al lecho arremolinado y con ello mejorar, ya que en el mismo lecho fluidificado se logra asimismo una disociación del amoníaco y con ello la liberación deseada del hidrógeno. Esta forma de conducción del procedimiento es especialmente ventajosa, también desde el punto de vista energético, ya que la transformación del AUV en  $UO_2$  es un proceso exotérmico, la disociación del amoníaco, por el contrario un proceso endotérmico. Esto significa que después de calentar el lecho fluidifi-

cado a  $500^{\circ}\text{C}$  solo se ha de alimentar una energía adicional reducida en comparación con una instalación para el cracking de amoniaco independiente para lograr una disociación completa del amoniaco en el lecho fluidificado mismo.

5 El lecho arremolinado o fluidificado se compone, como es sabido de un tubo de "Inconel" ó de "Incaloy" 1, perpendicular, de, por ejemplo, 5 m de longitud, que está provista de un dispositivo calentador exterior 12. A través de una placa de metal porosa (frita) 11 en la parte inferior del lecho fluidificado se alimenta a través  
10 de la tubería 2 el gas soporte con el gas de amoniaco que, convenientemente ya se ha calentado a unos  $500^{\circ}\text{C}$ . En el extremo superior del lecho fluidificado 1 se ha previsto una tubería 3 para la alimentación de carbonato de uranilo amónico (AUC) pulverulento. En lugar de AUC se podría alimentar también ADU (diuranato amónico). Allí se encuentran, además, tuberías de gas de salida 41, que están conectadas  
15 a bujías de filtro<sup>4</sup> dispuestas dentro del lecho arremolinado 1.

Por el gas soporte alimentado desde abajo a través de la frita 11 se arremolina el AUC pulverulento y se mantiene en suspensión, siendo así posible, sin impedimento alguno, un contacto íntimo del mismo con la parte de gas reductora en todo su volumen. Bajo  
20 la influencia de la temperatura se descompone el AUC a  $\text{UO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ , por la parte reductora de la mezcla de gas soporte se reduce además el  $\text{UO}_3$  al  $\text{UO}_2$  deseado. El amoniaco que actúa como parte reductora del gas soporte se disocia por las reducidas partes de  $\text{UO}_2$  ya existentes,  
25 de manera que el hidrógeno que así se libera forma el gas reductor propiamente dicho.

Otra ventaja de este procedimiento consiste en que el gas de salida, que sale a través de las bujías de filtro 4, compuesto de vapor de agua, amoniaco, hidrógeno y  $\text{CO}_2$ , se puede volver a emplear,  
30 como mínimo en parte. Esto vale especialmente para el  $\text{NH}_3$  y el vapor

de agua. Este reciclado está asimismo representado en forma esquemática en la Figura 1. Los gases llegan a través de la tubería 41 a un dispositivo separador 42 desde donde una mezcla de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2$  a través de la bomba 44 y la tubería 43 se alimenta a la tubería de alimentación 52 para el gas de amoníaco, que se encuentra en un depósito de almacenamiento 5. El vapor de agua se alimenta a través de la tubería 47 y una bomba 48 a la tubería 62, que está conectada al generador de vapor de agua 6 y junto con la tubería 52 desemboca en la tubería de alimentación 2 del lecho fluidificado 1. Los gases  $\text{CO}_2$  y el nitrógeno que además se forman se pueden evacuar, pero también existe la posibilidad de mezclarlos con el gas soporte, el vapor de agua. En todos los casos puede servir esta energía térmica inherente a través de intercambiadores de calor no representados, para el calentamiento previo, por ejemplo, del gas de amoníaco del depósito de almacenamiento 5. En las tuberías de gas 43, 52 y 62 se han previsto flujómetros 45, 51 y 61 cuyos registros están conectados a un aparato de mando 7 que, a su vez, regula las válvulas de regulación 46, 53 y 63 que se encuentran en estas tuberías de manera que a través de la tubería 2 lleguen las cantidades necesarias de gas soporte y amoníaco al lecho fluidificado 1.

El polvo de  $\text{UO}_2$  producido de esta manera no queda en su calidad prácticamente por debajo de aquél formado con gas de hidrógeno como agente reductor, lo que se desprende de la tabla a continuación. En esta se han registrado, por una parte, la superficie específica determinada para el hidrógeno y por otra parte para el amoníaco, el peso a granel así como el contenido residual de fluor en el polvo de  $\text{UO}_2$  producido; en la última columna se indica que la densidad de sinterización de las tabletas de combustible nuclear obtenidas de este polvo de  $\text{UO}_2$  solo es en 1 - 2 décimas inferior a aquella según los procedimientos hasta ahora usuales. Este diferencia, sin embargo, es

inesencial para la utilización práctica de las tabletas de combustible nuclear.

5 Por el contrario, es importante que el contenido en fluor del polvo de  $UO_2$  obtenido según el procedimiento de la presente invención corresponde solo a 1/5 de aquel obtenido según el actual estado de la técnica.

10 Gas reductor	Superficie específica $m^2/g UO_2$	Densidad media $g/cm^3 UO_2$	Resto de fluor ppm	Densidad de sinterización de los pellets
$H_2$	5,8 (6)	2,16 (2,26)	65 (70)	
$NH_3$	3,8 (4,2)	2,44 (2,4)	12 (26)	1-2 décimas inferior

15 Los valores aquí registrados se determinaron en polvo de  $UO_2$  obtenido según la presente invención que, a continuación, se sometió en forma en si conocida a un tratamiento de pirohidrólisis con vapor de agua de  $650^\circ C$  durante un periodo de tiempo de 90 minutos. El tratamiento de pirohidrólisis se efectuó aquí bajo exclusión de un gas de efecto reductor, tal como por ejemplo de hidrógeno. Los valores 20 señalados entre paréntesis corresponden aquí a un tiempo de pirohidrólisis de solo 60 minutos. Se aprecia que esto repercute principalmente sobre el contenido residual de fluor en el polvo de  $UO_2$ . Pero también con este tiempo de pirohidrólisis reducido el contenido residual en fluor es en los polvos de  $UO_2$  obtenidos según el presente procedimiento 25 considerablemente mas reducido.

El ajuste de las cantidades de gas mas favorables se efectua convenientemente por vía emírica, pudiéndose partir empleando primeramente una cantidad de amoniaco cuyp contenido en hidrógeno sea equivalente a las cantidades de hidrógeno hasta ahora empleadas. Aquí 30 se puede decir que un  $m^3 N$  de amoniaco corresponden a  $1,5 m^3 N$  de gas de

hidrógeno. Respecto a la ulterior graduación de la forma de llevar el procedimiento se ha de decir que la superficie del polvo es proporcional a la energía alimentada. Esto significa que con un exceso de amoniac, debido a la energía necesaria para el proceso de disociación, se puede presentar un deficit de energía, formandose un polvo con menor superficie. Esta formación de una superficie específica mas reducida se influencia además en este sentido por una diluición de la mezcla de gas con nitrógeno, lo que se desprende también de la Tabla de arriba.

Finalmente sea mencionado que las tabletas de combustible nuclear obtenidas según este "procedimiento de  $\text{NH}_3$ " no presentan variación alguna respecto al contenido de hidrógeno, ni en el contenido total, ni en el nitrógeno, ni en los valores de carbono y cloro de los pellets normales. Por el contrario presentan sin embargo la ventaja extraordinariamente grande de tener unos valores de fluor muy bajos, lo que es de importancia decisiva para la resistencia a la corrosión de los tubos revestidores de las barras de combustion.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuando no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

5 1.- Procedimiento para la obtención de polvo de dióxido de uranio, según el cual  $UF_6$  gaseoso se alimenta simultáneamente con  $NH_3$  y  $CO_2$  a un recipiente con agua, el carbonato de uranio amónico (AUC) allí precipitado se separa por filtración de la lejía madre y después se transforma en un lecho fluidificado con ayuda de vapor de agua, como gas soporte, y un gas de efecto reductor en  $UO_2$ , caracterizado porque se reduce con el agente reductor  $NH_3$ .

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas de  $NH_3$ , antes de su entrada en el lecho fluidificado se disocia, en forma en si conocida, en una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el gas que abandona el lecho fluidificado se filtra de las partículas de sólidos y la parte de  $NH_3$ , así como vapor de agua, se recicla al lado de entrada de gas del lecho fluidificado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el gas de salida del lecho fluidificado se recicla como gas soporte al lado de entrada del mismo.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el lecho fluidificado se calienta mediante un dispositivo de calefacción regulable, preferentemente eléctrico.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la regulación automática de la alimentación del

gas fresco se realiza en dependencia de la cantidad de gas reciclada.

7.- Procedimiento para la obtención de polvo de dióxido de uranio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

5

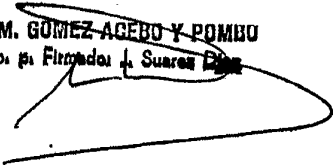
Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

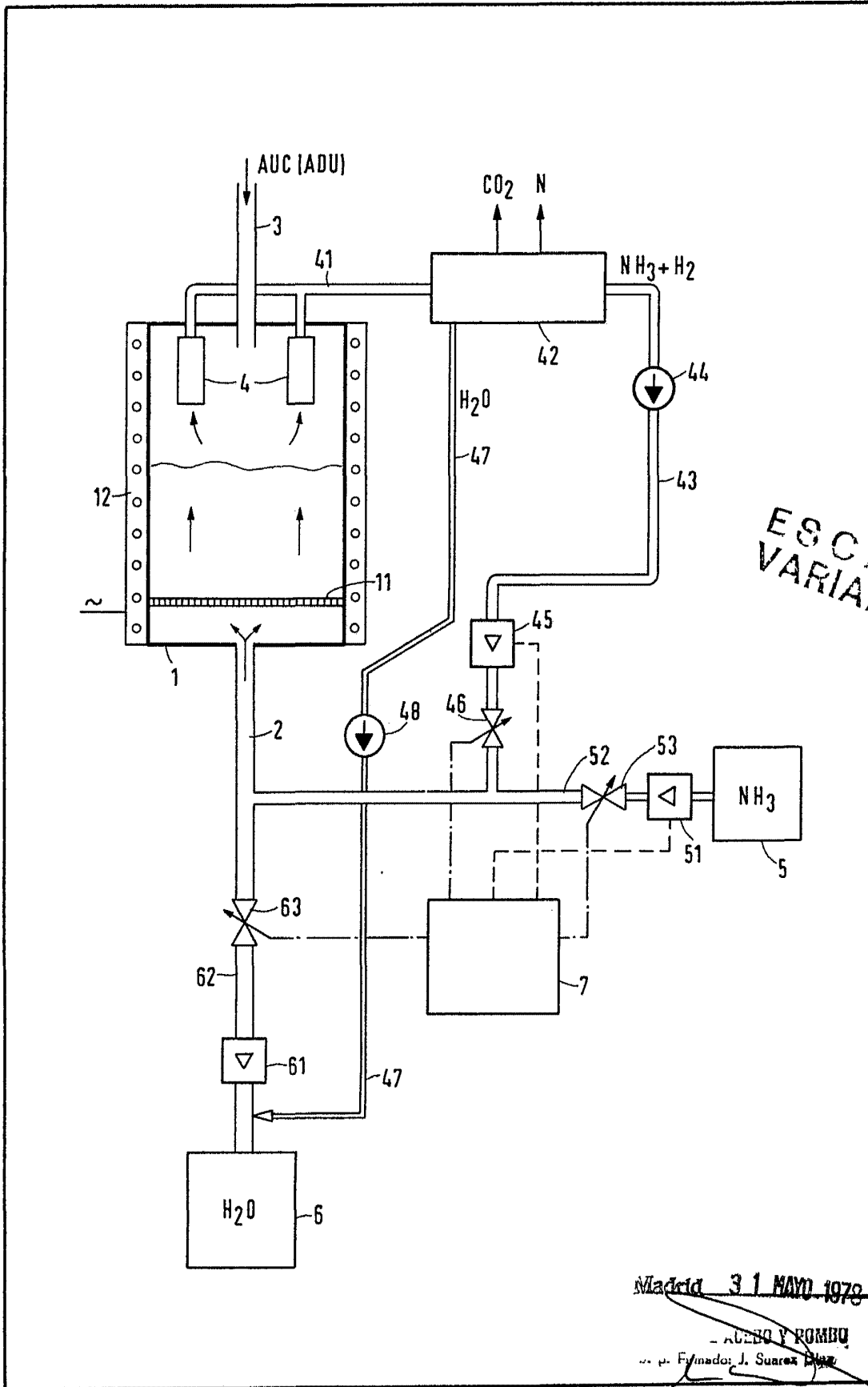
Madrid,

31 MAYO 1978

REAKTOR-BRENNELEMENT UNION GMBH

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmado J. Suarez





ESCALA  
VARIABLE

Madrid 31 MAYO 1978

ACERO Y ROMBO  
p. Firmado: J. Suarez