



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **334069**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

G21C 21/02 (2006.01)

G21C 3/62 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20021088	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.08.17 PCT/EP2000/08057
(22)	Inng.dag	2002.03.05	(85)	Videreføringsdag	2002.03.05
(24)	Løpedag	2000.08.17	(30)	Prioritet	1999.09.06, EP, 99116886
(41)	Alm.tilgj	2002.05.06			
(45)	Meddelt	2013.12.02			
(73)	Innehaver	The European Union, represented by the European Commission, 200, rue de la Loi, BE-1049 BRUSSEL, Belgia			
(72)	Oppfinner	Joseph Somers, Karlsruhe, Tyskland Didier Haas, Weingarten, Tyskland Claude Fuchs, Niederlauterbach, Frankrike Serge Fourcaudot, Karlsruhe, Tyskland François Charollais, Linkenheim, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte ved fremstilling av kjernebrenselpellets av MOX-type			
(56)	Anførte publikasjoner	Haas, Didier et al., "Mox Fuel Fabrication and In-Reactor Performance", Proc. of the International Conference on Future Nuclear Systems, Global 97, side 489-494, XP-000869930, spesielt side 491			
(57)	Sammendrag				

En fremgangsmåte ved fremstilling av kjernebrenselpellets av typen MOX (blandet plutonium- og uranumoksyd), omfatter trinn hvor det prepareres et U/Pu-oksydblandepulver som har et Pu-innhold som overskyter den endelig ønskede verdi, det prepareres et uranumoksypulver, passende mengder av begge pulvere blandes sammen i den hensikt å oppnå det ønskede plutoniuminnhold og blandingen kompakteres og sintres for å oppnå nevnte pellets. Trinnet hvor uranumoksydpulveret prepareres, omfatter den etterfølgende sekvens av deltrinn: a) det prepareres en vandig løsning av uranylнитrat som tilsettes mellom 0,5 og 2 vekt-% organiske tykkelsemidler, slik at løsningens viskositet justeres til verdier mellom 20 og 100 centipoise, b) løsningen dispergeres til dråper, c) nevnte dråper føres inn i et hydroksydbad, d) de resulterende små kuler vaskes, e) de små kuler tørkes ved hjelp av azeotropisk destillasjon ved å utnytte et ublandelig, organisk løsemiddel, f) de små kuler varmebehandles i en oksyderende atmosfære, og g) varmebehandling i en reduserende atmosfære utføres.

Denne oppfinnelse gjelder en fremgangsmåte ved fremstilling av kjernebrenselpelleter av MOX-type ("mixed oxide type"), som omfatter trinnene hvor:

- det prepareres et U/Pu-oksydblandepulver som har et Pu-innhold som overskyter den endelig ønskede verdi,
- det prepareres et uranoksydpulver,
- passende mengder av begge pulvere blandes sammen for å oppnå det ønskede plutoniuminnhold, og
- blandingen kompakteres og sintres for oppnå nevnte pelleter.

En sådan metode er kjent under betegnelsen MIMAS ("MIcronized MASTer Blend", se f.eks. D. Haas, M. Lippens: "MOX FUEL FABRICATION AND IN-REACTOR PERFORMANCE", Proc. of the Internat. Conference on Future Nuclear Systems, GLOBAL 97, sidene 489 - 494). Denne separate forberedelse av et pulver fritt for plutonium reduserer volumet av det plutoniuminnholdende pulver som skal males og muliggjør produksjon av brenselpelleter med varierende plutoniuminnhold med en unik plutoniumbehandlingskjede, ved å endre bare raten av det tilsatte uranpulver.

De kommersielle pulvere som for tiden benyttes, gir imidlertid et sluttprodukt som er heterogent, dvs. inneholder store partikler som er rike på plutoniumoksyd dispergert i en uranoksydmatrise hvis kornstørrelse er mindre enn 10 μm . Denne heterogenitet fører til to hovedulempen.

Under bestråling fører lokalt høyere konsentrasjoner av spaltbart materiale til kraftige lokale utbrenninger, fisjonsskader og frigjøring av gass. For å begrense dette gassutslipp, anbefales store UO_2 -korn så sant de frembringes uten tilsetninger som kan føre til forringet brenseloppførsel under bestråling og som også kan føre til vanskeligheter under reprosessering.

Under reprosessering forhindres dissosiasjon av utbrent brensel i salpetersyre av regioner som er rike på plutonium som er notorisk uoppløselig.

Foreliggende oppfinnelse sikter mot å overvinne disse ulemper ved å foreslå en fremgangsmåte som angitt ovenfor, som fører til brenselpelleter av MOX-type og hvor fordelingen av plutonium gjennom en hel pellet i hovedsak er mer homogen.

Dette mål oppnås med fremgangsmåten angitt i vedføyde patentkrav 1. Med hensyn til foretrukne utførelsesformer av denne fremgangsmåte henvises det til de sekundære patentkrav.

Oppfinnelsen vil nå bli beskrevet i detalj ved hjelp av foretrukne utførelser.

I samsvar med den kjente MIMAS-metode nevnt ovenfor innebærer fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen på den ene side den adskilte preparering av et Pu/U-oksydpulver og på den annen side et uranoksydpulver som er fritt for plutonium.

I henhold til en første utførelse prepareres Pu/U-oksydpulveret på konvensjonell måte ved hjelp av mekanisk maling av PuO_2 - og UO_2 -materialer, mens UO_2 -pulveret prepareres som følger.

Små mengder, dvs. mellom 0,5 og 2 vekt-% organiske tykkelsesmidler, slik som methocel, dekstran, polyvinylalkohol, tilsettes en vandig løsning av uranylnitrat, slik at løsningens viskositet justeres til verdier mellom 20 og 100 centipoise. Deretter dispergeres denne løsning til dråper som føres inn i et amoniakkbad. På grunn av nettet som dannes av de langkjedede, organiske polymerer skjer det i dette bad utfelling innen de opprinnelige dråper, slik at det dannes små, nærmest sfæriske kuler. Størrelsen av disse små kuler avhenger av størrelsen av dråpene som frembringes under dispergeringen. I en foretrukket utførelse har disse små kuler diametre på mellom 20 og 50 μm . Disse små kuler blir så vasket for å fjerne nitratsalter (amoniumnitratsalter i eksempelet ovenfor) og organiske polymerer, og utsettes for en azeotropisk destillasjon ved å bruke et ublandelig organisk løsemiddel, slik som C_2Cl_4 , for å fjerne vann.

Så snart de er tørket, befinner de små kulene seg i en hydroksydform, fra hvilken de omdannes til oksyd ved hjelp av en varmebehandling med en varighet på mellom 2 og 6 timer ved omtrent 400°C i luft. Derved blir de gjenværende organiske polymerer pyrolysert. De små kuler blir så på ny utsatt for en varmebehandling med en varighet på mellom 4 og 8 timer, denne gang ved omtrent 800°C og i en reduserende atmosfære av $\text{AR}/5\%\text{H}_2$, for å omdanne U_3O_8 til UO_2 .

De små kuler kan fremstilles ved hjelp av konvensjonelt uranbehandlingsutstyr (uten α -forurensning). De er frittstrømmende, støvfrie og behøver ingen ytterligere mekanisk behandling, slik som maling, før de blandes sammen med pulveret som inneholder plutonium. Det tilsist produserte brensels homogenitet kan bli ytterligere forbedret ved å sile de små kuler og bare beholde små kuler med diameter i området fra 20 til 50 μm . Alternativt kan dette resultat også oppnås ved å utnytte en dråpedispergerende anordning som frembringer dråper med veldefinert størrelse, slik at kulediameterne ligger innenfor nevnte verdiområde og ingen siling blir nødvendig.

Så snart MOX-pulveret er blandet, blir det kompaktert til pelleter ved å utnytte en presse som påfører et trykk på mellom 200 og 600 MPa. Disse pelleter blir så sintret ved høy temperatur, fortrinnsvis ved 1700° C, i en befuktet Ar/H₂-atmosfære hvis hydrogeninnhold ligger på mellom 1 og 6 %, mens innføringen av vanndamp bør resultere i et forhold mellom det partielle H₂-trykk og det partielle vanndamptrykk på mellom 20 og 60. Vannet gjør det mulig å styre oksygenpotensialet i gassatmosfæren, hvilket fører til forbedret diffusjon og et mer homogent brensel, for således å muliggjøre en lengre utbrenning i reaktoren.

I henhold til en variant av fremgangsmåten kan et pulver som inneholder et overskytende plutoniuminnhold prepareres på den samme måte som beskrevet ovenfor med hensyn til uranoksydpulveret, men ved å begynne med uranylplutoniumnitrat i stedet for uranyl nitrat.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan realiseres i konvensjonelle MOX-produksjonsanlegg og bibeholder alle fordelene ved MIMAS-prosessen, samtidig som den ikke lider av de ovenfor nevnte ulemper ved denne prosess.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av kjernebrenselplanter av typen MOX (blandet plutonium- og uranoksyd), og som omfatter trinnene hvor:

- det prepareres et U/Pu-oksydblandepulver som har et Pu-innhold som overskyter den endelig ønskede verdi,
- det prepareres et uranoksydpulver,
- passende mengder av begge pulvere blandes sammen i den hensikt å oppnå det ønskede plutoniuminnhold,
- blandingen komprimeres og sintres for å oppnå nevnte planter,

karakterisert ved at trinnet hvor uranoksydpulveret prepareres, omfatter den etterfølgende sekvens av deltrinn:

- a)det prepareres en vandig løsning av uranyl nitrat som tilsettes mellom 0,5 og 2 vekt% organiske tykkelsesmidler, slik at løsningens viskositet justeres til verdier mellom 20 og 100 centipoise,
- b)løsningen dispergeres til dråper,
- c)nevnte dråper føres inn i et hydroksydbad,
- d)de resulterende små kuler vaskes,
- e)de små kuler tørkes ved hjelp av azeotropisk destillasjon ved å utnytte et ublandbart, organisk løsemiddel,
- f)de små kuler varmebehandles i en oksyderende atmosfære, og
- g)varmebehandling i en reduserende atmosfære utføres.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor trinnet som omfatter preparering av et U/Pu-oksydblandepulver består i at passende mengder av uranoksyd og plutoniumoksyd males og blandes sammen.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvor trinnet som omfatter preparering av U/Pu-blandepulveret innebærer den etterfølgende sekvens av deltrinn:

- a)det prepareres en vandig løsning av uranylplutoniumnitrat som tilsettes små mengder av organiske tykkelsesmidler for å justere løsningens viskositet til verdier mellom 20 og 100 centipoise,
- b)løsningen dispergeres til dråper,
- c)nevnte dråper føres inn i et hydroksydbad,
- d)de resulterende små kuler vaskes,
- e)de små kuler utsettes for en azeotropisk destillasjon ved utnyttelse av et ublandbart, organisk løsemiddel,
- f)de små kuler varmebehandles i en oksyderende atmosfære, og

g)varmebehandling utføres i en reduserende atmosfære.

4. Fremgangsmåte som angitt i et av de forutgående krav, hvor de organiske tykkelsesmidler i deltrinn a) ifølge krav 1 og/eller 3 velges blant methocel, dekstran og polyvinylalkohol.

5. Fremgangsmåte som angitt i et av de forutgående krav, hvor hydroksydbadet i deltrinn c) ifølge krav 1 og/eller 3 består av ammoniakk.

6. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, og hvor varmebehandlingen i en oksyderende atmosfære i deltrinn f) ifølge krav 1 og/eller 3 utføres ved omtrent 400° C og i luft.

7. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, hvor varmebehandlingen i en reduserende atmosfære i deltrinn g) ifølge krav 1 og/eller 3 utføres ved omtrent 800° C, idet den reduserende atmosfære inneholder en inert gass med et hydrogeninnhold på mellom 1 og 6 %.

8. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, hvor kompakteringen av pulverblandingen til pelleter oppnås ved å påføre et trykk på mellom 200 og 600 MPa.

9. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, hvor sintringen av pelleter finner sted ved en temperatur på over 1200° C, fortrinnsvis mellom 1600 og 1700° C, og i en befuktet AR/H₂-atmosfære, idet hydrogeninnholdet ligger mellom 1 og 6 %, og forholdet mellom det partielle trykk av hydrogen og vanndamp velges til mellom 20 og 60.

10. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, hvor UO₂-pulveret siles før sammenblandingen av de passende mengder av de to pulvere i den hensikt å beholde bare små kuler med diameterstørrelse på mellom 20 og 50 µm.