

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G21C 3/62 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815472.X

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1251245C

[22] 申请日 2002.8.7 [21] 申请号 02815472.X

[30] 优先权

[32] 2001.8.8 [33] DE [31] 10138874.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/008800 2002.8.7

[87] 国际公布 WO2003/015105 德 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.6

[71] 专利权人 法玛通 ANP 有限公司

地址 德国埃朗根

[72] 发明人 W·德尔 M·皮斯

审查员 曲新兴

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

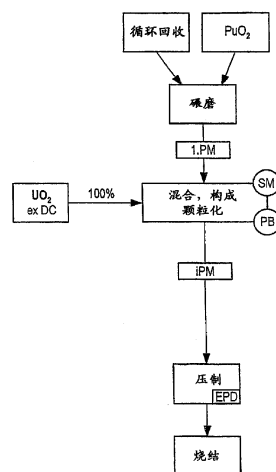
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 4 页

[54] 发明名称

制备混合氧化物核燃料粉末和混合氧化物核
燃料烧结体的方法

[57] 摘要

本发明涉及到一种用来制备混合氧化物核燃料粉末和烧结体的方法，含 UO_2 的粉末由干法转换过程获得，其提供在未经碾磨的状态下已经可流动的含 UO_2 的粉末。这样避免了对于大部分粉末量的影响足够可流动性的费用昂贵的均匀化措施，特别是碾磨，和以特别简单的方式而取得由含 PuO_2 的、含 U_3O_8 的和含 UO_2 的粉末构成的致密粉末混合物。特别地这样进行干法转换中的气相反应和流化床反应，即对于含 UO_2 的粉末调节其平均颗粒粒度为约 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。另外通过在含 UO_2 的粉末的干法转换过程中有利于缓慢颗粒构成的措施，或其他的措施而在压制致密的粉末混合物之前也可提高致密的粉末混合物的堆密度。有利地还在压制时采用其他的措施用来提高压制密度。



1. 一种用来制备 MOX 核燃料粉末的方法，其中制备：

- 一种含 UO_2 的粉末，其由干法转换获得，其中 UF_6 经过 UO_2F_2 几乎完全在一个单个的方法步骤中在气相反应和流化床反应参与下转变成含 UO_2 的粉末，从干法转换中获得在未经碾磨状态下已经是可流动的并具有 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的堆密度的含 UO_2 的粉末，和作为其他的起始粉末的至少

- 一种含 U_3O_8 的粉末，和

- 一种含其他的重金属氧化物的粉末，和在此由含 UO_2 的粉末和其他的起始粉末制备致密的粉末混合物，并且或者

- 首先将至少一种其他的起始粉末碾磨成第一种粉末混合物，并之后将含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物，或者

- 首先将至少一种其他的起始粉末与第一部分含 UO_2 的粉末碾磨成第一种粉末混合物，并之后将第二部分含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物。

2. 一种用来制备 MOX 核燃料烧结体的方法，其中制备：

- 一种含 UO_2 的粉末，其由干法转换获得，其中 UF_6 经过 UO_2F_2 几乎完全在一个单个的方法步骤中在气相反应和流化床反应参与下转变成含 UO_2 的粉末，从干法转换中获得在未经碾磨状态下已经是可流动的并具有 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的堆密度的含 UO_2 的粉末，和作为其他的起始粉末的至少

- 一种含 U_3O_8 的粉末，和

- 一种含其他的重金属氧化物的粉末，和在此由含 UO_2 的粉末和其他的起始粉末制备致密的粉末混合物，并且或者

- 首先将至少一种其他的起始粉末碾磨成第一种粉末混合物，并之后将含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物，或者

- 首先将至少一种其他的起始粉末与第一部分含 UO_2 的粉末碾磨成

第一种粉末混合物，并之后将第二部分含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物，和

- 之后进一步处理致密的粉末混合物和压制成型体并烧结该成型体。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，含 UO_2 的粉末的颗粒在气相反应中这样慢地构成，使得在气相反应中的颗粒密度超过 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。

4. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于，所述颗粒密度为 $0.05\text{--}0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

5. 根据权利要求 3 的方法，其特征在于，流化床反应在 600°C 下应用含有至少氮气、氢气和蒸汽的过程气体下进行。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，具有粒度为 $1\text{--}1000\mu\text{m}$ 的含 UO_2 的粉末由干法转换获得。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于，具有平均粒度 $80\mu\text{m}$ 的含 UO_2 的粉末由干法转换获得。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，致密的粉末混合物是用最高到 25 重量%的含 U_3O_8 的粉末制备。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，含其他的重金属氧化物的粉末是含 PuO_2 和/或含 ThO_2 和/或含 Gd_2O_3 的粉末。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，第二部分含 UO_2 的粉末的量高于第一部分含 UO_2 的粉末的量。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，第一部分含 UO_2 的粉末的量为含 UO_2 的粉末的总量的 50-30%，和第二部分含 UO_2 的粉末的量为含 UO_2 的粉末的总量的 50-70%。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，几乎所有量的含 UO_2 的粉末都绕过碾磨过程，或仅碾磨少量的含 UO_2 的粉末。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，致密的粉末混合物进行由下列步骤构成的步骤组中的一个或多个过程步骤：过筛和混合。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在第二部分含 UO_2

的粉末与第一种混合物混合成致密的粉末混合物之前，将其造粒和/或压实。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，将致密的粉末混合物造粒和/或压实。

16. 根据权利要求 14 的方法，其特征在于，颗粒具有 0.1-1mm 的平均粒度。

17. 根据权利要求 15 的方法，其特征在于，颗粒具有 0.1-1mm 的平均粒度。

18. 根据权利要求 15 的方法，其特征在于，颗粒具有 2.0-2.2 g/cm³ 的堆密度。

19. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在致密的粉末混合物中加入由下列物质构成的物质组中的一种添加剂：掺杂物质、中子毒物、碾磨助剂、润滑剂、成孔剂和压制助剂。

20. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于，将致密的粉末混合物注入压模中，和经过超过 10cm 的压制路径压制成型体。

21. 根据权利要求 20 的方法，其特征在于，将致密的粉末经过超过 10 cm 10-30%的压制路径压制成型体。

22. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于，将致密的粉末混合物在震动压模下注入压模中和压制成型体。

23. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于，将致密的粉末混合物注入压模中和采用顺序压制法压制成型体。

24. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于，成型体在含有至少氢气和氮气的气体气氛中烧结总计 14 小时，其中在 1600-1900℃的烧结温度下烧结 1-4 小时。

制备混合氧化物核燃料粉末和混合 氧化物核燃料烧结体的方法

本发明涉及到一种用来制备 MOX 核燃料粉末的方法和涉及到一种用来制备 MOX 核燃料烧结体的方法。

核燃料通常在燃料元件中提供。这可根据反应堆种类具有不同的构造方式和几何形式（如板状或长形）。对于常用的轻水反应堆，也就是所有都用轻水作为冷却剂工作的反应堆，如沸腾水反应堆、压水反应堆和俄式构造类型的反应堆（VVER 反应堆），核燃料在燃料棒中提供，其成束地捆绑形成燃料元件。燃料棒具有通常由锆材料制备的绝缘管，其包裹燃料和阻止在反应堆使用期间核燃料或裂变产物的外泄。

核燃料，也即铀核燃料或混合氧化物核燃料（MOX 核燃料）例如作为粉末、成型体或烧结体或以其他的合适的形式存在。

铀核燃料除了具有 UO_2 （二氧化铀）组成成分外实际上不含其他的可裂变的重金属组成成分。与此相反，MOX 核燃料具有其他的可裂变的重金属。最常用的 MOX 核燃料具有作为烧结体的氧化铀-钚 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 的基本组成成分，也就是可裂变重金属组分的二氧化物，其由铀以及较少份额的钚构成。重金属组分也可具有其他的可裂变的重金属，例如钍。那么这样一种 MOX 核燃料烧结体具有二氧化铀-钍 $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ 的基本组成成分。另外还可有 UO_2 、 PuO_2 、 ThO_2 和/或其他的可裂变的重金属氧化物。

为了制备 MOX 核燃料，从合适的可裂变的含重金属氧化物（ UO_2 、 PuO_2 、 ThO_2 ）的粉末起始，该粉末在进一步的制备方法中混合。此外除了含 UO_2 的粉末外，还可将含 U_3O_8 的粉末与含重金属氧化物的粉末混合。所以在上述的用于 MOX 核燃料的化合物中氧与重金属的比例可稍微的偏离化学计量的比例 2:1。特别地氧可以超过化学计量的量存在。

例如氧化铀可作为 UO_{2+x} 存在。在此 x 可为最高到 0.25。

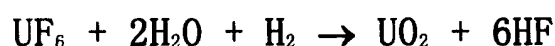
为了制备 MOX 核燃料，与常用的铀核燃料的制备不同，也必须将各种不同的可裂变的含重金属的组分相互混合，这些组分通常作为具有不同性能的粉末存在。所以粉末的性能在制备过程中具有重要的意义。

含重金属的粉末以转换方法获得。用于含 UO_2 的粉末的转换方法基本区别在于从 UF_6 制备 UO_2 的转换方法。这一方面是干法化学或其他的直接转换方法（干法制备法）和另一方面是湿法化学转换方法（湿法制备法）。对于用来制备 MOX 核燃料的干法制备法也这样理解，即在该法中在任何情况下含 UO_2 的粉末都是使用干法转换制备得到的。

在湿法化学转换方法中， UO_2 粉末从六氟化铀（ UF_6 ）在从溶液中沉淀和分离出中间体后获得。 UO_2 粉末也可间接地从 UF_6 获得。已知的方法是以它的中间体命名的，如 AUC-法（碳酸铀酰铵）或 ADU-法（重铀酸铵）。

从湿法化学转换法获得的粉末在它的状态（如形态结构和密度）上与从干法化学转换法获得的粉末具有明显的差别。所以从湿法化学转换法获得的粉末的进一步处理根据与从干法化学转换法获得的粉末的进一步处理不同的前提条件和考虑进行。所以从湿法化学法获得的粉末的性能和有关它的进一步处理的知识不能用于从干法化学法获得的粉末的性能和它的进一步处理，因为干法化学和湿法化学制备的粉末类型有太强烈的差别。湿法化学转换方法具有特别高的放射活性的废物生成，这与干法化学法相比具有明显的生态和经济的缺点。

对于干法化学或其他的直接转换法（干法转换，DC），通常六氟化铀（ UF_6 ）与水和氢直接转变成二氧化铀，并且相应于下面的总方程式：



在此生成的含 UO_2 的粉末可作为起始粉末用来制备 MOX 核燃料粉末，并且构成 MOX 核燃料粉末的主要部分。

对于 MOX 核燃料粉末的进一步处理，特别是为了影响 MOX 核燃料

烧结体的性能和/或出于与制备方法相关的原因而向 MOX 核燃料粉末中加入添加剂。

然后 MOX 核燃料粉末通常注入到压模中和压制成型体，然后将其烧结成核燃料烧结体。在烧结成型体时起始粉末的微晶在烧结体中一起生长成晶粒。

MOX 核燃料烧结体的性能以各种方式与 MOX 核燃料粉末的制备过程有关。在此，特别地转换方法、混合方法、粉末混合物的进一步处理和烧结方法具有重要意义。

特别地，烧结方法应与从干法转换或其他的直接转换方法获得的粉末相一致，以得到一种烧结体，其在它的机械、化学和热性能方面适合用于核反应堆。

在上述的制备步骤的连接方面，MOX 核燃料的制备也与常用的核燃料的制备有区别。

对于 MOX 核燃料粉末的制备过程和 MOX 核燃料烧结体的制备过程，特别令人感兴趣的是在含 UO_2 的粉末与含其他的重金属的粉末混合时达到足够的均匀度。应该达到各种不同的粉末种类均匀和良好的充分混合。然而不同的粉末具有不同的机械性能，这使得各种不同的粉末种类均匀和良好的充分混合以及将粉末混合物均匀一致和密实地充填入压模中变得困难。

在 US 4,889,663 中描述了一种应用一种从干法转换获得的含 UO_2 的粉末和一种含 U_3O_8 的粉末来制备铀核燃料烧结体的方法。在此也指出了用来制备 $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 、 $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ 或 $\text{UO}_2\text{-GdO}_2$ 型的 MOX 核燃料粉末的可能性。然而含 UO_2 和 U_3O_8 的粉末具有不太均匀的结构和特别地附聚在一起的 U_3O_8 聚集块。所以粉末在锤式磨碎机中混合和碾磨。之后粉末解聚集。必要的话，粉末再次碾磨和/或过筛。根据 US 4,889,663 这些措施对于达到含 UO_2 和含 U_3O_8 的粉末的密切混合是必需的。

因此本发明的任务是给出一种用来制备 MOX 核燃料粉末的方法，在该方法中从一占主要部分的由干法化学或其他的直接转换方法获得的含 UO_2 的粉末起始，并且该方法在 MOX 核燃料粉末的可烧结的、致密

的粉末混合物的制备方面得到了改进。在此，应特别地减少用来制备 MOX 核燃料粉末的可烧结的、致密的粉末混合物的费用。同样给出一种相应的用来制备 MOX 核燃料烧结体的方法。

对于用来制备混合氧化物粉末的方法，这一任务根据本发明通过一种用来制备 MOX 核燃料粉末的方法而解决，在此制备：

- 一种含 UO_2 的粉末，其由干法转换或其他的直接转换方法获得，和作为其他的起始粉末的至少
 - 一种含 U_3O_8 的粉末，和
 - 一种含有一种其他的重金属氧化物的粉末，和在此由含 UO_2 的粉末和其他的起始粉末制备致密的粉末混合物。在此，
 - 含 UO_2 的粉末制备成在干法转换法后在未经碾磨状态下已经是可流动的，并且或者
 - 首先将至少一种其他的起始粉末碾磨成第一种粉末混合物，和之后含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物，或者
 - 首先将至少一种其他的起始粉末与第一部分含 UO_2 的粉末碾磨成第一种粉末混合物，和之后第二部分含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物。

对于用来制备 MOX 核燃料烧结体的方法，这一任务根据本发明通过用来制备 MOX 核燃料烧结体的方法而解决，在此制备：

- 一种含 UO_2 的粉末，其由干法转换或其他的直接转换法获得，和作为其他的起始粉末的至少
 - 一种含 U_3O_8 的粉末，和
 - 一种含一种其他的重金属氧化物的粉末，和在此由含 UO_2 的粉末和其他的起始粉末制备致密的粉末混合物。在此
 - 含 UO_2 的粉末制备成在干法转换法后在未经碾磨状态下已经是可流动的，并且或者

- 首先将至少一种其他的起始粉末碾磨成第一种粉末混合物, 和之后含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物,

或者

- 首先将至少一种其他的起始粉末与第一部分含 UO_2 的粉末碾磨成第一种粉末混合物, 和之后第二部分含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物。

之后进一步处理致密的粉末混合物和压制成型体和烧结成型体。

与已知的方法不同, 在上述的用来制备致密的粉末混合物的方法中也已制备了一种直接在干法转换后在未经碾磨状态下已经可流动的含 UO_2 的粉末。之后或者足够的是, 至少一种其他的起始粉末碾磨成第一种粉末混合物(之后有利地省去了用于几乎所有量的含 UO_2 的粉末的碾磨过程)和之后含 UO_2 的粉末与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物。

或者足够的是, 至少一种其他的起始粉末与第一部分含 UO_2 的粉末碾磨成第一种粉末混合物(之后有利地省去了用于至少第二部分量的含 UO_2 的粉末的碾磨过程)和之后第二部分含 UO_2 的粉末与第一粉末混合物混合成致密的粉末混合物。

在第一种粉末混合物或者与所有量的含 UO_2 的粉末或者与第二部分含 UO_2 的粉末混合时只需要较小的费用, 或根本不需要费用, 以制成粉末的致密混合物。

从而有利地或者对于几乎所有量的含 UO_2 的粉末, 或者至少对于一部分含 UO_2 的粉末, 并从而对于大部分 MOX 核燃料粉末, 省去了碾磨过程以及特别地其他的均化措施, 这些通常被证明是昂贵的。

本发明从如下的认识出发, 即为了达到 MOX 核燃料粉末和 MOX 核燃料烧结体的充分的均匀性, 粉末的最重要的性能之一是它的可流动性。

粉末的可流动性首先在于它的颗粒的形态构造。其颗粒是球状构造的粉末通常具有良好的流动性能。

这样一种粉末几乎没有结块和几乎没有形成聚集块的趋势。可流动的粉末由于均匀的颗粒粒度和与不可流动的粉末比较其均匀一致的和高的堆密度而显得突出。

可流动的粉末也具有足够均匀的性能。有利地可流动的粉末也已经具有高的堆密度。

所以可流动的粉末具有与其他的粉末特别好的混合性能。根据上述的认识，这是对于制备用来制备 MOX 核燃料粉末的致密的粉末混合物和具有均匀性能的 MOX 核燃料粉末重要的先决条件。此外这显著地使得用来制备 MOX 核燃料粉末的方法过程变得容易。在此，简单的、均匀一致的和优选地对于高的堆密度时粉末尽可能密实地注入压模中是特别优选的。这些优点也优越地对由 MOX 核燃料粉末制备的成型体和烧结体的均匀性和密度起作用。

所以在此提出的方法基本上不同于迄今为止已知的用于 MOX 核燃料粉末和 MOX 核燃料烧结体的干法制备方法。即，迄今为止常用的方法应用至少大部分粉末，其在未经碾磨的状态在转换后只具有不足的流动性能。这样一种粉末通常具有非球状的颗粒结构，如有棱角的或星形的颗粒。从而只有非常有限的流动性能。因此这样一种粉末趋向于结块和形成较大的聚集块，这是通过这种粉末的颗粒相互嵌入而聚在一起的。

所以这样一种具有差的流动性能的粉末在可以完全卓有成效的与其他的粉末良好和均匀地混合之前通常必须进行很大的后处理。在此例如碾磨过程是合适的，其中，上述的粉末聚集块在不能流动的粉末情况下被破碎，并且同时可达到粉末球粒化或至少均化。

根据本发明的进一步构成方案，致密的粉末混合物用 0-25 重量%，特别是 10-25 重量%的含 U_3O_8 的粉末制备。在此含 U_3O_8 的粉末有利地用作在 MOX 核燃料烧结体中的成孔剂。

有利地含 U_3O_8 的粉末大部分通过含 UO_2 的粉末的氧化而制备。在此也有利地涉及到烧结活性的 U_3O_8 ，也还涉及到还未经烧结的所谓的原始 U_3O_8 。氧化有利地在 400℃-1000℃，优选为 400℃-750℃，特别在

约 450℃ 下在空气下进行。有利地含 U_3O_8 的粉末少部分由铀废料或循环回收材料制备。对于循环回收材料涉及到例如磨屑，其在成型体或烧结体的碾磨时产生。这种所谓的黑色 U_3O_8 通常不再是烧结活性的。必要时还可能含 U_3O_8 的粉末也大部分由铀废料或循环回收的材料制备。

根据本发明的特别有利的方案，含 U_3O_8 的粉末至少与含其他的重金属氧化物的粉末一起碾磨成第一种粉末混合物。或者含 U_3O_8 的粉末仅仅与含其他的重金属氧化物的粉末一起碾磨成第一种粉末混合物，之后该第一种粉末混合物与含 UO_2 的粉末混合成致密的粉末混合物。在此有利地省去了用于所有量的含 UO_2 的粉末的碾磨过程。

或者第一部分含 UO_2 的粉末已经与含 U_3O_8 的粉末和含其他的重金属氧化物的粉末碾磨成第一种粉末混合物，之后该第一种粉末混合物与第二部分含 UO_2 的粉末混合成致密的粉末混合物。在此有利地省去了用于第二部分含 UO_2 的粉末的碾磨过程。

在两种情况中后者所提到的情况有利地随着第一种粉末混合物的制备而达到含 U_3O_8 的粉末和含其他的重金属氧化物的粉末的可流动性的持久改善。在后者提到的情况中，用第一种粉末混合物已经取得了其他的起始粉末与第一部分可流动的含 UO_2 的粉末的可流动和特别致密的混合物。然后这种这样所获得的第一种粉末混合物有利地特别简单地与第二部分可流动的含 UO_2 的粉末混合成致密的粉末混合物。

特别有利地，含 PuO_2 的粉末用作为含其他的重金属氧化物的粉末。在这种情况下，制备得到了含 UO_2 和 PuO_2 的 MOX 核燃料粉末或含 $(U, Pu)O_2$ 的 MOX 核燃料烧结体。也可能有利的是，代替含 PuO_2 的粉末或除此之外使用含 ThO_2 的粉末作为含其他的重金属氧化物的粉末。然后一种这样的 MOX 核燃料粉末包括含 UO_2 和 ThO_2 的组分或一种 MOX 核燃料烧结体包括含 $(U, Th)O_2$ 的组分。同样地一种这样的 MOX 核燃料粉末可包括含 UO_2 、 PuO_2 和 ThO_2 的组分或一种 MOX 核燃料烧结体包括含 $(U, Pu, Th)O_2$ 的组分。特别地，致密的粉末混合物可含有由 PuO_2 、 ThO_2 、 UO_2 — ThO_2 和 UO_2 — PuO_2 构成的物质组中的一种化合物。

对于一些应用证明有利的是，用含中子毒物的粉末，特别是含 Gd_2O_3

的粉末作为其他的起始粉末。这对于具有特别高的燃烧势能的燃料认为是有利的。例如具有最高到 5% 的高浓缩的 UO_2 或在 5% 以上的浓缩的粉末属于此类物质。 Gd_2O_3 或还有硼发挥中子毒物的作用。从而燃料元件的反应性，特别是对于经过许多个使用循环的高燃耗应用（例如高于 50 MWd/kgSM），特别是多于 3 个使用循环，得到了控制。因为中子毒物减小了在特别高浓缩了的燃料元件情况下其使用时间开始时的高起始反应性。然而随着一种这样的燃料元件的不断增加的燃耗，中子毒物也随着消耗，以致于燃料元件的反应性保持在相对比较均匀一致的水平上。中子毒物的作用也基本上在于高浓缩的燃料元件的反应性的平均化，特别是在燃料元件的应用时间开始时。

有利地也可以随着用于第一种粉末混合物的碾磨过程或在混合成致密的粉末混合物时加入其他的粉末和/或添加剂。例如可能有的是，以粉末的形式加入影响燃料的导热性的物质，如铍或钼。

本发明的特别是对于致密粉末混合物的制备和进一步处理方面的有利的进一步构成方案可从如下的描述中获知。

对于为了制备第一种粉末混合物将一种其他的起始粉末已经与第一部分含 UO_2 的粉末碾磨的情况，第二部分含 UO_2 的粉末有利地构成大部分的含 UO_2 的粉末。特别地证实优越的是，第二部分含 UO_2 的粉末的量超过第一部分含 UO_2 的粉末的量。从而有利地较大量的含 UO_2 的粉末绕过了碾磨过程，而只有少量的含 UO_2 的粉末加入到碾磨过程中。从而有利地对于较大部分的含 UO_2 的粉末，和因此对于大部分 MOX 核燃料粉末省去了碾磨过程以及特别是其他的均匀化措施，这些措施通常被证明是昂贵的。

在此特别有利的是第一部分含 UO_2 的粉末的量约为含 UO_2 粉末的总量的 50-30%，和第二部分含 UO_2 的粉末的量约为含 UO_2 的粉末的总量的 50-70%。

在本发明的特别优选的进一步构成方案中实际上不碾磨含 UO_2 的粉末或只碾磨少量的含 UO_2 的粉末。

在本发明的优选的进一步构成方案的范围内，致密的粉末混合物

再一次进行一个混合过程，这样导致结构颗粒化。从而以特别简单的方式提高了致密的粉末混合物的堆密度。在再次混合过程之前，为了有助于结构颗粒化可能有利的是过筛致密的粉末混合物。必要时还可能设计其他的准备措施以在混合时有助于结构颗粒化。

在本发明的另一个优选的进一步构成方案的范围内，为了提高堆密度，在第二部分含 UO_2 的粉末与第一种混合物混合成致密的粉末混合物之前将第二部分含 UO_2 的粉末造粒成颗粒和/或压实制成颗粒。这样的优点是，已经在与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物时制备了具有通过颗粒化而提高了的堆密度的第二部分含 UO_2 的粉末。

在本发明的另一个优选的进一步构成方案的范围内，为了提高堆密度，将致密的粉末混合物造粒成颗粒和/或压实制成颗粒。上述的两个进一步构成方案具有的优点是，为压制过程制备了具有通过造粒而提高了的堆密度的致密的粉末混合物。

通过减小粉末颗粒的粒度，造粒或压实过程提高了堆密度。从而经造粒的或经压实的较小的颗粒允许比具有未经造粒的或未经压实的较大的颗粒的粉末有更密实的堆料。已经证明有利的是，制备平均粒度小于 2 mm 的颗粒。特别有利的粒度为 0.1-1 mm。这种经减小的颗粒粒度已经导致了致密粉末混合物的堆密度，它即使没有使在压制时用来提高堆密度的其他措施变得多余，但至少使得这些措施更简单。已经证实特别优越的是，这样制备颗粒，使粉末具有约 $2.0-2.2 \text{ g/cm}^3$ 的堆密度。

根据进一步的认识，因为除了良好的可流动性外，特别地粉末足够高的堆密度对于进一步加工成成型体或烧结体具有意义。因此粉末应具有足够高的堆密度，从而保证成型体的足够高的密度，尽可能地在压制过程中不必采取用来提高成型体密度的其他措施。成型体的密度又是对于烧结体的最终密度起决定作用的，最终密度应通过烧结过程而处在一个有利的范围内。

为了进一步处理致密的粉末混合物，已经证明优越的是，这些粉末混合物进行由下列步骤构成的组中的一个或多个工艺步骤：过筛、

混合和球粒化。以这种方式必要时还可以进一步改善已经是良好的流动性能和致密的粉末混合物的堆密度。

此外还具有的优点是，向致密的粉末混合物中加入由下列物质构成的物质组中的一种添加剂：掺杂物质、中子毒物、碾磨助剂、润滑剂、成孔剂和压制助剂。

掺杂物质特别地用来在烧结过程中调节烧结体有利的粒度。通过粒度特别可优越地改善烧结体的可塑性和裂解气体的抑制。特别是Fe、Cr、Nb、Al、Si、Mg和Ti的氧化物、硅酸盐和其他的化合物的加入适合作为掺杂物质。除了钆或钆化合物外还有硼或硼化合物可有利地作为中子毒物。

其他的物质如铍、钼或铟特别适合用来改善烧结体的导热性能。润滑剂的加入优越地改善了在加工时，特别是用来制备烧结体时粉末的操作。它们使得例如将粉末注入用于制成成型体的压制过程中的压模中时变得容易。在此已经证实应用硬脂酸盐，特别是硬脂酸铝和/或硬脂酸锌是特别优越的。

本发明的特别对于致密的粉末混合物进一步加工成MOX核燃料烧结体方面的有利的进一步构成方案可从从属权利要求16-19中获知。

致密的粉末混合物渐渐地注入压模用于压制。致密的粉末混合物必要时可以用直至10 cm的压制路径压制成成型体，只要致密的粉末混合物的堆密度已经是足够的高。为了达到成型体特别高的密度，根据本发明的优选的进一步构成方案有利地将致密的粉末混合物注入压模中和经过超过10 cm，特别是超过10-30%的压制路径压制成成型体。在此使用相应的经加长的压模，粉末注入该压模中。

为了达到成型体的特别高的密度，选择性地根据本发明的另一个优选的进一步构成方案也有利的是，在震动压模下将致密的粉末混合物注入压模中和随后压制成成型体。在注入时震动着的压模起压实粉末的作用。这个措施也可附加地或代替上述的压制路径的提高采用。

为了达到成型体的特别高的密度，选择性地根据本发明的另一个优选的进一步构成方案也有利的是，将致密的粉末混合物注入压模中

和通过顺序压制法压制成成型体。在此一部分致密的粉末混合物也注入压模中，随后压制，随后再一次注入粉末混合物和再一次压制。这种称为顺序压制法的交替注入和压制过程可相应地地进行和顺序地进行直至成型体达到足够的密度。

当致密的粉末混合物的堆密度还是不足够高时，那么可采取上述的措施在压模中达到致密的粉末混合物足够的密度。当致密的粉末混合物的堆密度已经是足够高时，那么上述的措施自身已证实是优越的。例如经干法转换的可流动的具有足够高的堆密度的粉末直接在干法转换后或在一个附加的用来对结构颗粒化起作用的混合过程后、在一个上述的造粒或压实过程后而制备。在压模中致密的粉末混合物的密度通过压制路径的提高、压模的震动和/或顺序压制而还可进一步提高，以致于成型体和最终的烧结体可达到特别高的密度。

成型体有利地具有 $6.0-6.3 \text{ g/cm}^3$ 的所谓的压坯密度。

成型体有利地在含有至少氢和氨的气体气氛中烧结共约 14 小时，其中在 $1600-1900^\circ\text{C}$ 的烧结温度下烧结约 1-4 小时。

有利地在约 1780°C 下的保持时间为约 2-3 小时。

在此成型体压实至约 $10.3-10.55 \text{ g/cm}^3$ 的烧结密度。此外烧结对在 UO_2 基体中的上述的晶粒生长起作用。

在烧结时成型体收缩了它原来体积的约 45%。在此由于挥发性组分的排出而生成的可能的孔沟闭合。然而必要时也可能保留通过加入成孔剂到粉末中而预先确定的孔密度。成孔剂的加入也可优越地用来调节烧结体的烧结密度。这种孔可具有直至 $100 \mu\text{m}$ 的孔径。特别优越是 $5-6 \mu\text{m}$ 的孔径。此外孔也通过 U_3O_8 还原成 UO_2 而生成。这种孔优越地具有小于 $2 \mu\text{m}$ 的孔径。优越地也通过用成孔剂和含 U_3O_8 的粉末用于致密的粉末混合物而在烧结体中生成具有孔径重心为 $1-10 \mu\text{m}$ 的基本上是单形态的孔结构。然而也可选择性地用成孔剂，其在烧结时生成 $10-100 \mu\text{m}$ 的尺寸的孔，以致于在烧结后在烧结体中有二形态的孔结构，优越地具有 $1-10 \mu\text{m}$ 的第一种孔径重心和 $10-40 \mu\text{m}$ 的第二种孔径重心。一种这样的孔结构具有一系列的优点，特别是对于在

反应堆的使用中烧结体的再烧结性能和裂解气保持方面。

在烧结后打磨烧结体以去除粗糙处和毛刺，使得调节到对外壳管填充合适的、优越地精确匹配的烧结体尺寸。在此生成的磨屑可作为铀废料或循环回收材料如上所述的那样又加入到粉末混合物中，特别是第一种或致密的粉末混合物中。

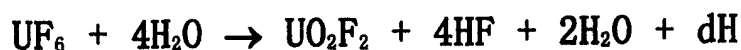
根据本发明的完全特别优选的进一步构成方案，已经证明优越的是，对于用来制备含 UO_2 的粉末的干法转换，在进一步提高可流动性和优选也是进一步提高含 UO_2 的粉末的堆密度方面，已经直接在干法转换后采取其他的措施。这些可特别地从如下的描述中获知。

在此优越地在干法转换中或在其他的直接转换方法中 UF_6 经过 UO_2F_2 几乎完全地在一个单个方法步骤中转换成可流动的含 UO_2 的粉末。该方法步骤特别地在气相反应和流化床反应的参与下进行。在此生成的含 UO_2 的粉末的颗粒也具有一个形态结构，其已经在未经碾磨的状态下给予含 UO_2 的粉末可流动性。

在此含 UO_2 的粉末的可流动性根据进一步构成方案基本上通过单个的方法步骤的工艺参数而调节。

该单个的方法步骤优选在单个的反应容器中进行，在此气相反应在反应容器的第一区域（优选为上部区域）进行和流化床反应在反应容器的第二区域（优选为下部区域）进行。

在此优选气态的 UF_6 （气态相的六氟化铀）控制量地加入到反应容器的上部和与同样加入的过热的水蒸汽放热地、在放出热量下根据下面的反应方程式在气相反应中反应：



在此固态的 UO_2F_2 在亚- μm -区域具有初级颗粒。特别优越地含 UO_2 的粉末的堆密度（含 UO_2 的粉末在此首先作为 UO_2F_2 粉末存在）在该单个方法步骤后通过含 UO_2 的粉末的颗粒较慢的构成而在气相反应中提高（含 UO_2 的粉末在此首先作为 UO_2F_2 粉末存在）。在此在气相反应中的颗粒密度为约 $0.05\text{--}0.1 \text{ g/cm}^3$ 或更高。

这样生成的 UO_2F_2 粉末（二氟化铀酰）有利地落入流化床，在流化

床中其在优选 N_2 、 H_2 和蒸汽作为过程气的吹入下在约 $600^\circ C$ 下吸热转变成固态 UO_2 粉末和挥发性的氢氟酸:



这样生成的含 UO_2 的粉末有利地具有 $1-1000 \mu m$ 的颗粒粒度。

根据本发明的特别有利的方案, 所获得的含 UO_2 的粉末平均具有约 $80 \mu m$ 的颗粒粒度。这种以上述的方式在单个的方法步骤中调节了的颗粒粒度是与高的可流动性一起对于达到含其他的重金属氧化物粉末在制备致密的粉末混合物时和/或可能的话已经在制备第一种粉末混合物时与含 UO_2 的粉末的良好混合性能具有特别有利的作用。这样有利地达到含其他的重金属氧化物的粉末和含 UO_2 的粉末在制备致密的粉末混合物时特别均匀的分布。这特别在应用含 PuO_2 的粉末作为含其他的重金属的粉末时有效。

在此所获得的含 UO_2 的粉末特别优越地已经具有约 $1.4 g/cm^3$ 以上的较高的堆密度。这具有的优点是, 用来提高堆密度的其他措施即使不是多余的也已被大大简化。无论如何其他措施可优越地用来进一步提高堆密度。

含 UO_2 的粉末可直接在单个的方法步骤后还具有约 $5000-10000 ppm$ 的残余氟含量。所以优越地反应容器后接一个回转炉, 在炉中含 UO_2 的粉末直接在单个的反应步骤后进行脱去残余氟。脱去残余氟的过程有利地在约 $700^\circ C$ 下应用过程气混合物进行, 过程气混合物含有至少氟、氢和水蒸汽。

根据本发明的特别优选的方案, 含 UO_2 的粉末在未经碾磨的状态下已经是可流动的和以下列条件制备:

- O/U-比例: $2.03-2.0$
- U-含量: 大于 87.4 重量%的 U
- 堆密度: $1.4-1.8 g/cm^3$
- 比表面积: $2.3-3.0 m^2/g$
- 湿度: 小于 0.15 重量%的 H_2O
- 氟含量: 小于 $20 ppm$ 氟。

根据附图更清楚地解释本发明的优选的实施方案。附图示意性地示出:

图 1 用于混合氧化物核燃料烧结体的迄今为止已知的干法制备法的工艺流程 a) 和 b),

图 2 一个本发明的应用经干法转换的、可流动的含 UO_2 的粉末用来制备混合氧化物核燃料烧结体的方法的有利实施方案,

图 3 本发明的应用经干法转换的、可流动的含 UO_2 的粉末用来制备混合氧化物核燃料烧结体的方法的另一个有利的实施方案, 在该方案中约 40% 的含 UO_2 的粉末进行碾磨过程, 和

a) 在该方案中其他的约 60% 的含 UO_2 的粉末绕过碾磨过程而进行预先混合,

b) 在该方案中其他的约 60% 的含 UO_2 的粉末首先制成颗粒, 然后绕过碾磨过程而进行混合过程,

c) 在该方案中其他的约 60% 的含 UO_2 的粉末绕过碾磨过程而直接进行混合过程。

在所有的迄今为止已知的用来制备 MOX 核燃料粉末和 MOX 核燃料烧结体的干法中应用由干法转换得到的含 UO_2 的粉末, 其在转换后在未经碾磨的状态下是不可流动的。特别地例如已知一种名为综合干法路径的方法。由转换获得的和可能混合了的粉末是不均匀的, 而是具有聚集块。所以对于 100% 的总物质流都必需碾磨过程。

根据图 1, 所有量的含 UO_2 的粉末、含 PuO_2 的粉末和循环回收材料进行混合, 然后碾磨或进行混合碾磨过程, 其中粉末同时被混合和碾磨。将所有的含 UO_2 的粉末的物料流加入到碾磨或混合碾磨过程中意味着在制备过程中的很大的费用。必要时可能还必须跟随其他的方法步骤, 以合适地形成粉末颗粒。根据图 1a, 在已知的方法中存在的有尖角的或星状的粉末颗粒形状必须在球粒化步骤中除去。在此粉末颗粒构成为球状。

为了筛去粉末聚集块, 根据图 1b 设计有一过筛步骤。上述的后续步骤球粒化和过筛对于不可流动的粉末是必需的。特别是球粒化对于

制备工艺意味着很大的费用。

在图 2 中所示的本发明的实施方案中，为了制备 MOX 核燃料粉末，几乎所有的由干法转换得到的含 UO_2 的粉末直接加入到混合过程中，因为含 UO_2 的粉末在未经碾磨的状态下已经是可流动的。在此，制备含 UO_2 的粉末，其由干法转换或其他的直接转换方法获得，和作为其他的起始粉末的一种基本上由循环回收材料获得的含 U_3O_8 的粉末，和一种含 PuO_2 的粉末。

首先由循环回收材料（基本上是含 U_3O_8 的粉末）和含 PuO_2 的粉末在碾磨过程中制备第一种粉末混合物（1.PM）。在此已经生成含 U_3O_8 的粉末和含 PuO_2 的粉末均匀和致密的混合物。碾磨步骤也局限于含 PuO_2 的粉末和循环回收的材料。所有量的含 UO_2 的粉末随后与第一种粉末混合物混合成致密的粉末混合物（iPM）。在此在混合过程中首先已经导致颗粒足够的结构颗粒化，也就是原来互相松散的粉末颗粒在混合中已经形成固体的颗粒，这导致粉末的堆密度提高。以这种特别简单的方式，已经在混合过程中可向粉末中加入润滑剂（SM）和成孔剂（PB）以及可能的在图 1 中未示出的添加剂，如掺杂物质。

随后这样生成的致密的粉末混合物（iPM）进行压制过程。在压制时，致密的粉末混合物（iPM）注入到压模中和压制成型体。假如适宜的是在混合过程中通过结构颗粒化调节了的致密粉末混合物（iPM）的堆密度还可进一步提高，那么在压制时还可设计用来提高压制密度（EPD）的其他措施。在此，选择性地或联用地采取压制路径的提高、压模的震动或顺序压制。

在图 3 中示出的本发明的用来制备 MOX 核燃料粉末的实施方案中，不是如在图 2 所示的实施方案那样将所有量的含 UO_2 的粉末而是将大部分的含 UO_2 的粉末直接加入到预混合过程或直接加入混合过程中，以致于不必碾磨该大部分的粉末。另外在图 3a、3b 和 3c 的实施方案中采取了不同的措施用来提高致密的粉末混合物（iPM）的堆密度。

在图 3a 中所示出的实施方案中，粉末如在图 2 中制备。首先由循环回收的材料或基本上是含 U_3O_8 的粉末、由含 PuO_2 的粉末和约 40%量

的含 UO_2 的粉末，也即第一部分含 UO_2 的粉末在碾磨过程中制备第一种粉末混合物（1. PM）。在此已经生成基本上由循环回收材料获得的含 U_3O_8 的粉末、含 PuO_2 的粉末和大部分含 UO_2 的粉末的均匀和致密的混合物。此外已经在碾磨过程中导致了所参与的粉末的结构颗粒化。这具有的优点是，这样所制备的第一种粉末混合物（1. PM）已经具有较高的堆密度。此外优越地在碾磨过程中加入碾磨助剂。

含 UO_2 的粉末总量的 60%，也即第二部分含 UO_2 的粉末随后与第一种粉末混合物（1. PM）首先在预混合过程中混合成粉末混合物，其已经是非常均匀的和具有致密混合物的性能。在预混合这种混合物时设计加入润滑剂、成孔剂和碾磨助剂。为了进一步改善混合物的性能，在图 3a 的实施方案中过筛这种粉末混合物和再次混合，以致于在此之后形成特别均匀的和致密的粉末混合物（iPM）。通过粉末的预混合和再次混合，以特别简单的方式，也即通过在预混合和再次混合而发生的结构颗粒化而提高致密的粉末混合物（iPM）的堆密度。随后将其压制成型体。在这种情况下采取其他的措施用来提高压制密度（EPD），如选择性或联合地提高压制路径、震动压模或顺序压制。随后烧结成型体。

在图 3b 中示出的实施方案中，含 UO_2 的粉末在与第一种粉末混合物（1. PM）混合前先加入到造粒过程中。大部分（60%）含 UO_2 的粉末也在其与含其他的重金属氧化物的粉末混合前首先进行造粒。这样就已经将大量的粉末调节到足够高的堆密度。从而可以取消多个或相应长的混合过程，如在图 3a 中。在混合成致密的粉末混合物（iPM）时又可加入润滑剂（SM）和成孔剂（PB）。有利地对于大部分粉末又可取消碾磨过程。

在这个实施方案中致密的粉末混合物（iPM）通过用于含 UO_2 的粉末的造粒过程而已经具有足够高的堆密度，以致于在压制（EPD）时可以取消用来提高压制密度的其他措施，然而不是必须得取消。致密的粉末混合物（iPM）被压制成型体，随后烧结。

在图 3c 中所示出的实施方案中，首先由循环回收的材料或基本上

是含 U_3O_8 的粉末、由含 PuO_2 的粉末和约 40% 量的含 UO_2 的粉末，也即第一部分含 UO_2 的粉末在碾磨过程中制成第一种粉末混合物 (1.PM)。不用如在图 3a 中所用的多个混合过程或如在图 3b 中将 60% 的含 UO_2 的粉末加入造粒过程中，在图 3c 中所示出的实施方案中，所有的致密的粉末混合物 (iPM) 在混合后送入到造粒过程。致密的粉末混合物 (iPM) 在这个实施方案中通过造粒过程已经具有足够高的堆密度，以致于在压制 (EPD) 时可以取消用来提高压制密度的其他措施，然而不是必须得取消。

致密的粉末混合物 (iPM) 被压制成型体，随后烧结。

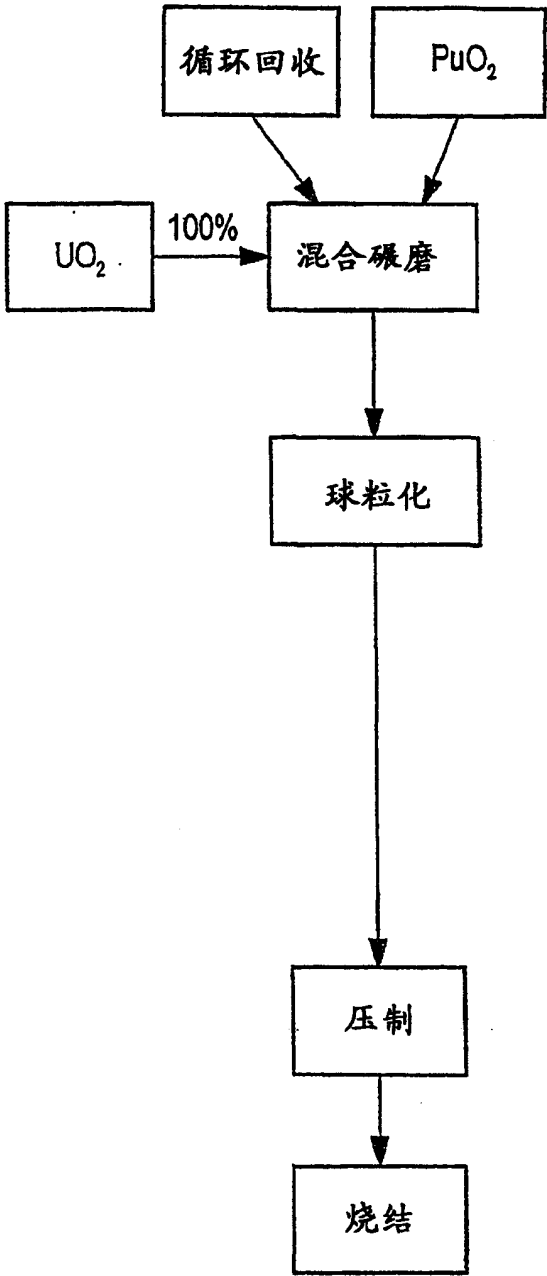


图 1a

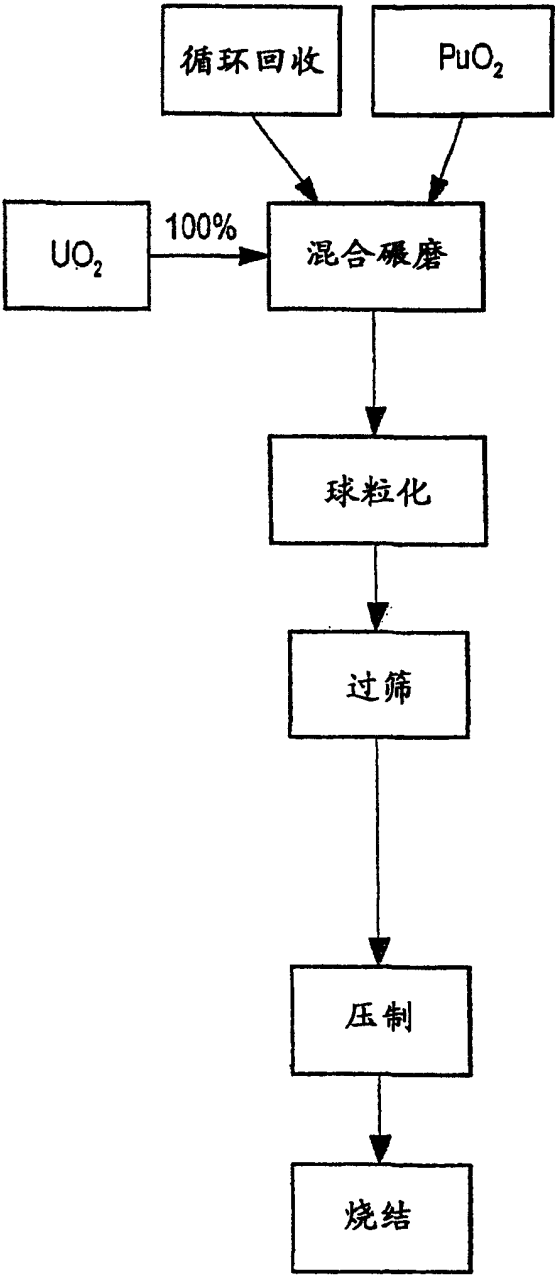


图 1b

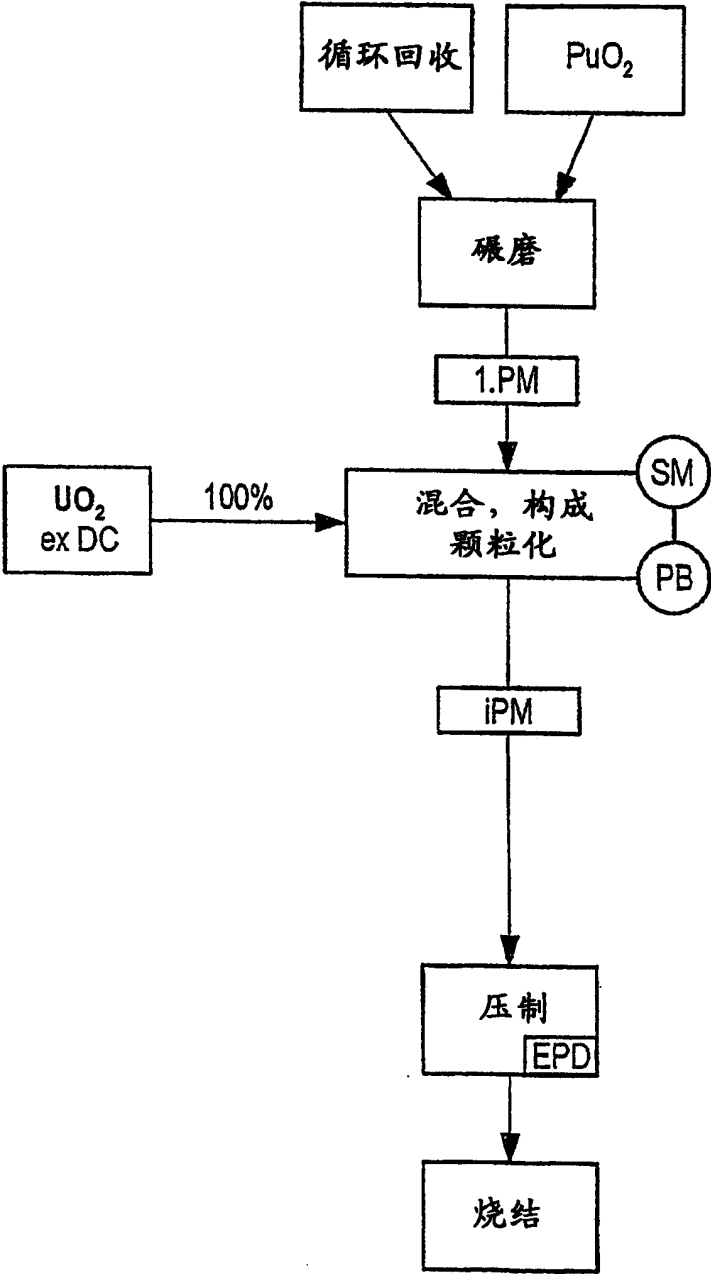


图 2

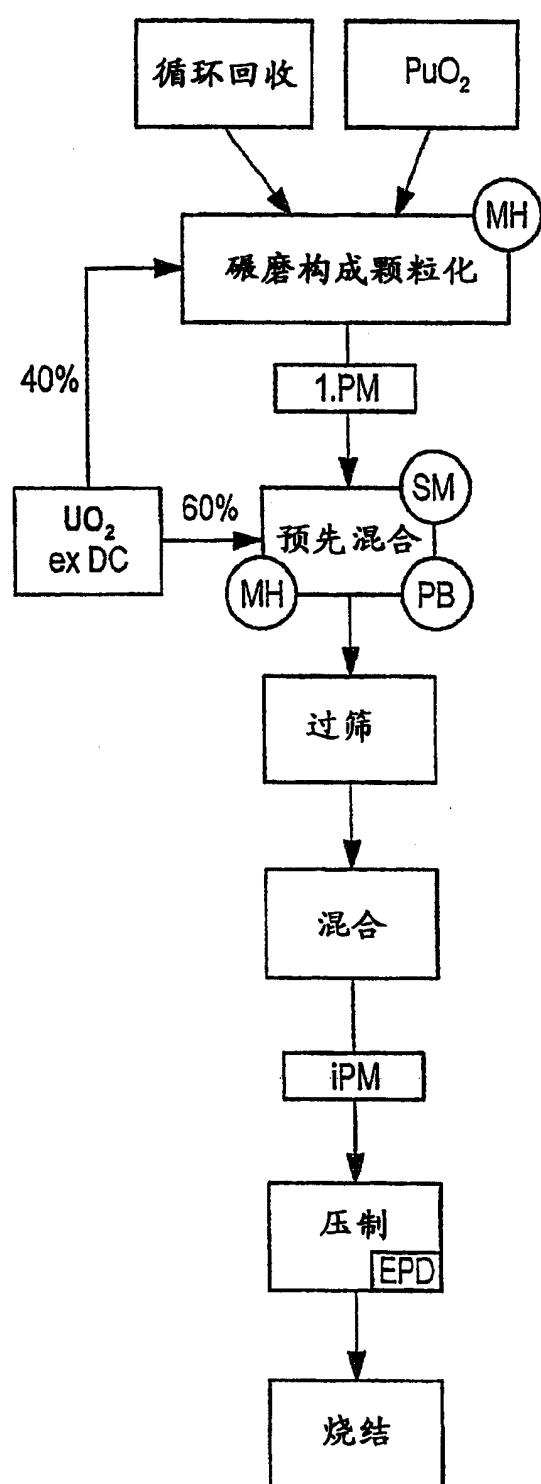


图 3a

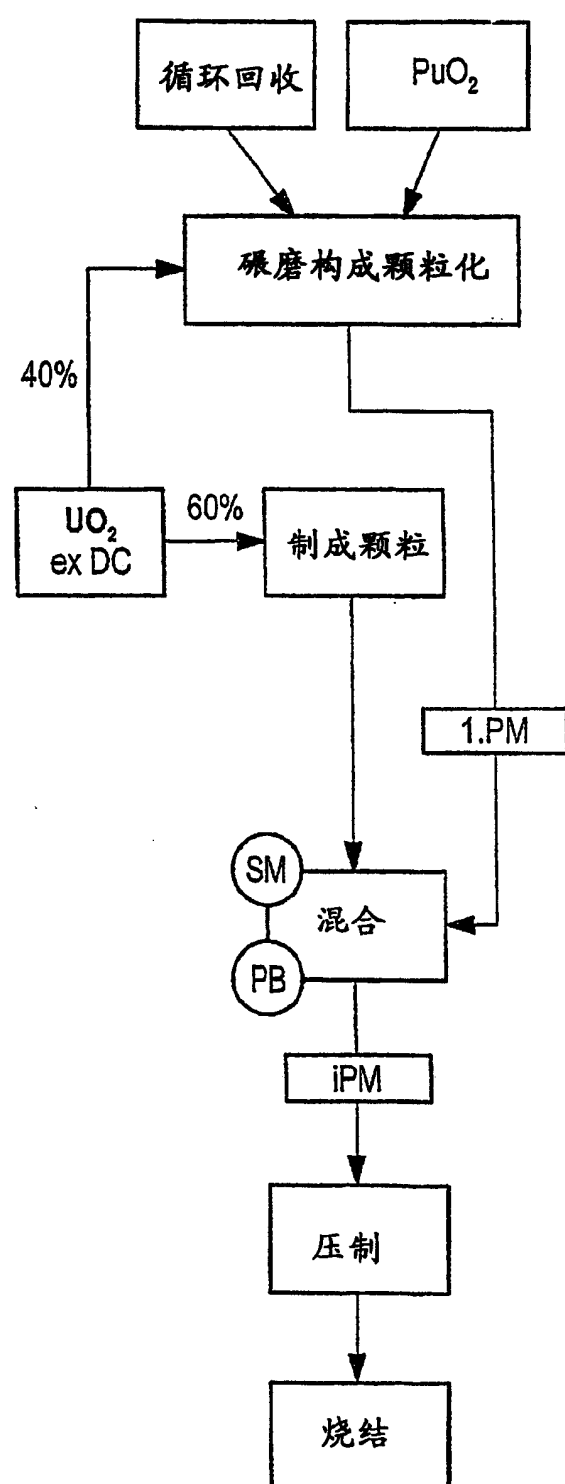


图 3b

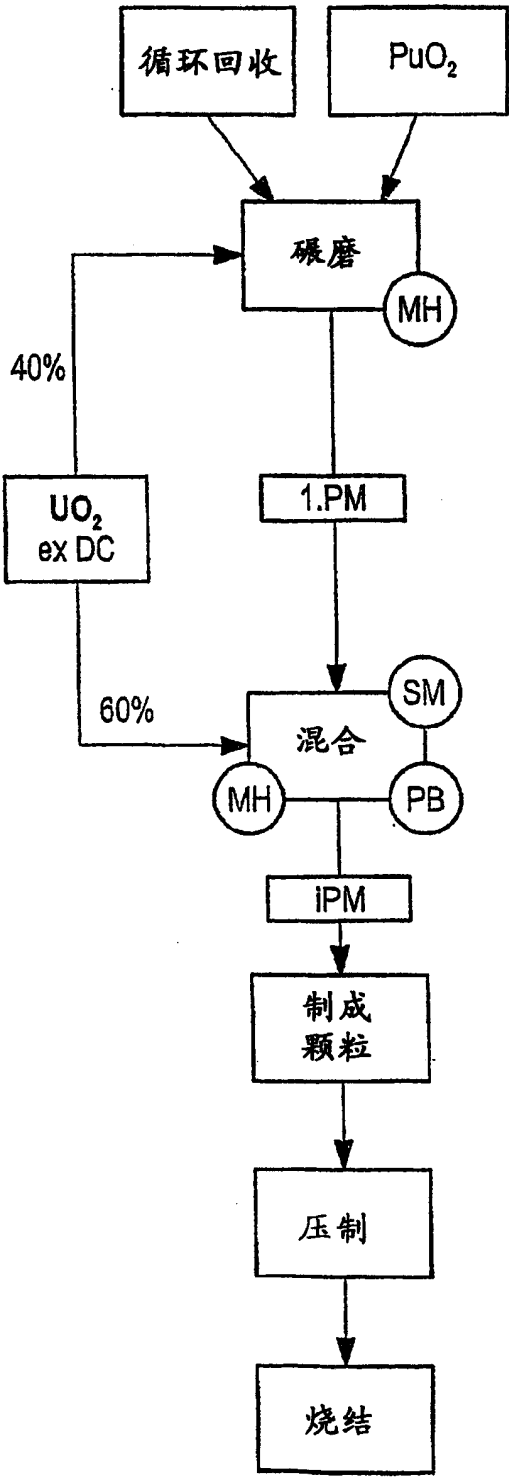


图 3c