

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 844611 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **844611**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.11.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.11.1984**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.05.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

25.11.1983 FR 8319173

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Comurhex, Tour Manhattan, La Defense 2,6 place de l'Iris, Courbevoie, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bachelard, Roland, France, RANSKA, (FR)

2 • Joubert, Philippe, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa jauhemaisia metallioksideja lähtemällä metallinitraattien vesiliuoksista tai kiinteistä seoksista .

Förfarande för framställning av metalloxider i pulverform utgående från vattenlösningar eller fasta blandningar av metallnitrater.

Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa jauhemaisia metallioksideja lähtemällä metallinitraattien vesiliuoksista tai kiinteistä seoksista

Keksintö koskee menetelmää, jonka avulla voidaan valmistaa jauhemaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty reaktiokyky, mikä on saatu aikaan säätelemällä ominaispintaa, ja valmistaminen tapahtuu käsittelemällä termisesti vastaavia nitraatteja, jotka ovat vesiliuoksen tai kiinteän aineen muodossa ja ovat joko uranyylinitraattia yksinään tai seoksessa ainakin yhden kanssa seuraavista: torium-, serium- ja plutonium-nitraatti.

Kyseessä olevan keksinnön yhteydessä tarkoitetaan "metallioksideilla" uraanioksidia UO_3 joko yksinään tai uraanioksidia UO_3 seoksessa, jossa on ainakin yhtä seuraavista oksideista: toriumoksidi (ThO_2), seriumoksidi (CeO_2) tai plutoniumoksidi (PuO_2).

Ilmaisulla "ennalta määrätty reaktiokyky" tarkoitetaan tässä kaikkein sopivinta ominaispintaa, joka halutaan saada metallioksideille, jotta niillä olisi optimaalinen muuttumiskyky myöhemmin tapahtuvassa denitrauksessa, kuten esimerkiksi muutettaessa termisesti UO_3 U_3O_8 :ksi, stabiileiksi oksideiksi, joita on mahdollista säilyttää pitemmän aikaa ennen niiden myöhemmin tapahtuvaa pelkistystä, tai UO_3 :n välitöntä pelkistystä varten UO_2 :ksi, jota seuraa hydrofluoraus fluorivetyhapon avulla, tai keraamista laatua olevien uraanioksiditai sekaoksidijauheiden valmistus, jotka muutetaan ydinpolttoaineiksi puristamalla ne tablettien muotoon ja sintraamalla.

Siinä tapauksessa, että pelkistetään suoraan yksinomaan UO_3 :a UO_2 :ksi, mitä seuraa UO_2 :n hydrofluoraus UF_4 :ksi, on UO_2 :n reaktiokyky korrelaatioissa UO_3 :n, joka on saatu denitraamalla, ominaispinnan ja huokoisuuden kanssa. On osoittautunut

edulliseksi säädellä sopivuutta pelkistämiseen kun pelkistetään suoraan UO_3 :a UO_2 :ksi ja hydrofluorataan UO_2 UF_4 :ksi, uranyylinitraattihiydraatin denitrauksen aikana, valmistamalla sellaista uraanioksidia UO_3 , jonka ominaispinta ja huokoisuus soveltuvat kuhunkin menetelmään.

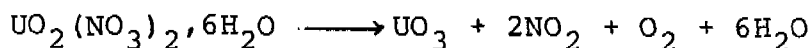
Kun kyseessä on UO_3 :n terminen muuttaminen U_3O_8 :ksi, niin tämä muuttaminen suoritetaan - jotta saataisiin stabiilia oksidia, joka ei uudelleen hydratoidu varastoinnin aikana ennen sen pelkistämistä UO_2 :ksi - pienentäen voimakkaasti lähtöaineen ominaispintaa jopa siinä määrin, että riittävän reaktiokyvyn omaavaan uraanidioksidiin pääsemiseksi, jolla on siis säädetty ominaispinta, on usein välttämätöntä muuttaa U_3O_8 ammoniumdiuranaatiksi, joka lopuksi hajotetaan UO_3 :ksi, jolla on suuri ominaispinta ja joka pelkistyksen jälkeen antaa riittävän reaktiokyvyn omaavaa uraanidioksidia.

Silloin kun valmistetaan keraamista laatua olevia metallioksidijauheita, jotka on tarkoitettu ydinpolttoaineen valmistamiseen kuten uraanidioksidia (UO_2) yksinään tai seoksessa, jossa on ainakin yhtä seuraavista oksideista: toriumoksidi (ThO_2), seriumoksidi (CeO_2) ja plutoniumoksidi (PuO_2), on tunnettua että sintraamalla tällaisia jauheita pelkistävässä atmosfäärissä voidaan saada korkean tiheyden omaavia tabletteja sillä edellytyksellä, että käytetään suuren ominaispinnan omaavia jauheita ja että kullekin ominaispinnan arvolle sovelletaan optimaalista sintrausta (Paul PASCAL: Epäorgaanisen kemian käsikirja, osa XV, sivut 300-304, painos v:lta 1961).

Tavallisesti valmistetaan sekaydinpolttoaineita yhteissaostamalla esimerkiksi hydrolysoimalla raskasmetallien nitraattien sekaliuoksia ja hajottamalla ne termisesti, mutta erään variantin mukaan niitä voidaan valmistaa sekoittamalla keskenään sopivia oksideja, ja kukin oksidi on saatu edeltäkäsinerikseen saostamalla ja hajottamalla termisesti.

Ainoat nykyään tunnetut menetelmät, joiden avulla voidaan saada UO_2 :ta yksinään tai seoksessa ainakin yhden kanssa seuraavista: torium-, serium- ja plutoniumoksidi, johtavat - mitä tulee uraaniin - välituotteisiin, jotka ovat UO_3 :a tai UO_3 :n ja U_3O_8 :n seosta, joiden ominaispinta on joko hyvin pieni ja harvoin yli neliömetrin grammaa kohti, tai hyvin suuri esimerkiksi noin $10\text{--}30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Toisinaan näissä menetelmissä käytetään kemiallisia apuaineita, joiden avulla voidaan päästä lähelle käyttäjän haluamaa ominaispintaa, esimerkiksi välille $1\text{--}15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Mutta tällainen apuaineen käyttö voi aiheuttaa suuria haittoja, joita ovat esimerkiksi kustannusten nousu, menetelmien tuleminen monimutkaisemmiksi ja nimenomaan ympäristöhaitat.

Siinä tapauksessa, että valmistetaan uraanitrioksidia (UO_3) denitraamalla termisesti uranyylinitraatti-hydraattia reaktion mukaan:



on yleisesti tunnettua, että saadulla UO_3 :lla on tavallisesti hyvin pieni ominaispinta.

Erikoiskirjallisuudessa on tehty selkoa jo hyvin lukuisista menetelmistä, joiden avulla voidaan valmistaa uraanitrioksidia denitraamalla. Siten esimerkiksi Charles D. Harringtonin ja Archie E. Ruehlen toimittamassa julkaisussa "Uranium Production Technology", New York, painettu 1959, sivut 181-191, selostetaan useita menetelmiä uranyylinitraatti-heksahydraatin valmistamiseksi termisen denitrauksen avulla.

Ensimmäisessä menetelmässä, joka on ei-jatkuvaa tyyppiä, käsitellään termisesti uranyylinitraatti-heksahydraatin konsentroitua liuosta ja pidetään sitä sekoitettuna, ensiksi lämpötilassa, joka on säädetty palamiskaasujen lämpötilaan 621°C puolentoista tunnin ajaksi, sen jälkeen näiden kaasujen lämpötilaan 510°C viiden tunnin ajaksi ja lopuksi jäähdytetään saatu jauhemainen tuote noin puolen tunnin ajan.

Mutta kuten itse tekijä ilmaisee, tässä menetelmässä on joitakin varjopuolia, jotka rajoittavat sen laajempaa käyttöä. Saatu jauhemainen tuote muodostuu nimittäin seoksesta, jossa on UO_3 :a ja U_3O_8 :aa, ja tämä jälkimmäinen oksidi muodostuu reaktorin seinämille, jotka ovat korkeammassa lämpötilassa kuin mitä vallitsee mainitun reaktorin sisällä. Lisäksi, jos denitrauslämpötila on liian voimakas, se voi aiheuttaa mainittujen oksidiseosten paakkuuntumista, kun taas, mikäli denitrauslämpötila on liian heikko, oksidiseos sisältää vielä uranyylinitraattia ja vettä. Lopuksi kaikkein edullisimmassa tapauksessa eli siinä tapauksessa että saatu jauhemainen tuote on UO_3 :a, joka lopuksi pelkistetään UO_2 :ksi, tällä jälkimmäisellä on heikko reaktiokyky fluorivetyhappoon nähden, mikä tekijän itsensä mielestä on seurausta saadun uraanitrioksidin pienestä ominaispinnasta ($0,73 \text{ m}^2/\text{g}$).

Jotta tätä uraanidioksidin reaktiokykyä voitaisiin parantaa, tekijä suosittelee käytettäväksi joitakin keinoja, esimerkiksi rikkihapon lisäämistä uranyylinitraatin liuokseen, jota denitrataan termisesti. Mutta nämä keinot ovat osoittautuneet tehokkuudeltaan rajoitetuiksi, koska UO_3 -tuotteella on ominaispinta, joka ei ylitä $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Eräässä toisessa, tunnetun tyyppisessä menetelmässä hajotetaan termisesti uranyylinitraatti-heksahydraattia tuomalla sitä sisältävää vesiliuosta jauhemaiseen uraanitrioksidikerrokseen, jota pidetään denitrauslämpötilassa ja sekoitetaan. Liuoksessa olevan uranyylinitraatin terminen hajoaminen tapahtuu allasreaktorissa, jonka pohja kuumennetaan sähköllä, uranyylinitraattiliuoksen ja jauhemaisen kuuman UO_3 :n suoran kontaktin kautta, joka täyttää mainitun reaktorin altaan, ja denitrausväliaineen lämpötila pidetään välillä $510\text{--}538^\circ\text{C}$. Jotta jauhemaisen aineen kerros saataisiin pysymään sekoitettuna, denitrausreaktori on varustettu pystyakselin suuntaisella sekoitinlaitteella, jonka haarat ovat T-kirjaimen muotoisesti ja ylläpitävät mainitun kerroksen sekoitusta. Sitä

mukaa kun UO_3 :a muodostuu, se vedetään pois reaktorista, kun taas ulosvirtaavat kaasut otetaan talteen ja niitä käsitellään.

Tällä menetelmällä on etuna, että se on tunnettua tyyppiä, mutta siinä on samanlaisia haittoja, jotka on esitetty mainitun ei-jatkuvan, uranyylinitraatti-heksahydraatin denitrausmenetelmän yhteydessä. Saatu jauhemainen tuote voi nimittäin olla UO_3 :n ja U_3O_8 :n seosta, koska tämä toinen oksidi voi muodostua reaktorin ylikuumentuneilla seinämillä. Lisäksi, jos denitrauslämpötilaa ei hallita oikein, se voi aiheuttaa uraanioksidien seoksen paakkuntumisen, jos se on liian korkea, tai voi syntyä uraanioksidien seosta, joka sisältää vielä uranyylinitraattia ja vettä, jos se on liian heikko. Lopuksi vielä sen jälkeen kun tämän menetelmän mukaan saatu jauhemainen tuote on pelkistetty uraanidioksidiksi, tällä jälkimmäisellä on samaten heikko reaktiokyky fluorivetyhappoon nähden myöhemmässä fluorausvaiheessa, kuten asiantuntija on voinut todeta, ja tämä heikko reaktiokyky liittyy pieneen ominaispintaan (alle $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Samoin on tunnettua suorittaa uranyylinitraattiheksahydraatin terminen denitraus leijukerroksessa. Tällaisesta menetelmästä on tehty selkoa julkaisussa "The thermal denitration of uranyl nitrate in an fluidised bed reactor", Australian Atomic Energy Commission, heinäkuussa 1974 (ISBN 0-642-00645-8), sivut 1-18. Tässä menetelmässä sumutetaan uranyylinitraatin konsentroitua liuosta uraanitrioksidin leijukerrokseen (joko ilman tai vesihöyryn avulla), jota pidetään suunnilleen 270°C lämpötilassa. UO_3 , joka syntyy termisen denitrauksen tuloksena, muodostuu UO_3 :n jyvämäisille hiukkasille, joita on alusta lähtien läsnä leijukerroksessa, tai muodostuu uusia jyvämäisiä hiukkasia, jotka puolestaan joutuvat leijumistilaan. Mutta tämän menetelmän mukaan valmistunut uraanitrioksidi, joka sen jälkeen pelkistetään, johtaa uraanidioksidiin jolla on heikko reaktiokyky viimeisessä fluorausvaiheessa. Tämä

heikko reaktokyky näyttää olevan tälläkin kerralla seurausta termisen denitrauksen avulla valmistetun UO_3 :n pienestä ominaispinnasta, sillä tämä ominaispinta jää alle $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tämän johdosta ovat menetelmän keksijät ehdottaneet UO_3 :n reaktiokyvyn parantamiseksi, joka on valmistettu denitraamalla termisesti uranyylinitraattia leijukerroksessa, sulfaatti-ionien lisäämistä käsiteltävän uranyylinitraatin liuokseen, kuten erikoiskirjallisuudessa oli jo ehdotettu, mutta esitetyt tulokset osoittavat, että tässä tapauksessa UO_3 :n ominaispinta BET ei voi ylittää arvoa $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Täten siis kaikissa tunnetuissa menetelmissä, jotka on selostettu alan erikoiskirjallisuudessa, joiden avulla valmistetaan uraanitrioksidia denitraamalla termisesti uranyylinitraattia saadaan UO_3 :a, jolla on pieni ominaispinta, joka ei ylitä arvoa $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ja josta pelkistämällä syntyy uraanidioksidia, jolla ilmenee keskinkertainen reaktiokyky viimeisessä fluo-
rausvaiheessa.

Mutta tästä heikosta reaktiokyvystä huolimatta on tämä menetelmä jatkuvasti lisääntynyt normaalisti teollisessa käytössä, sillä terminen denitraus on yksinkertainen menetelmä, jolla valmistetaan UO_3 :a ilman että ympäristöön leviäisi minkäänlaista haitallista kaasua.

Siinä tapauksessa, että halutaan saada uraanidioksidia, jolla on voimakas reaktiokyky fluorivetyhapon suhteen tai hyvä soveltuvuus sintraamiseen, on tunnettua suorittaa uranyylinitraatin vesiliuokselle käsittely ammoniakin kanssa, jonka tarkoituksena on saostaa ammoniumdiuranaatti, joka sen jälkeen hajotetaan termisesti UO_3 :ksi, jolla on suuri ominaispinta, joka voi vaihdella välillä $10\text{--}30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Mutta tällä menetelmällä, vaikka se onkin edullinen, on haittana se, että se kuluttaa typpihappoa ja ammoniakkia ja

synnyttää myös nestemäisiä ammoniumnitraatin poistovirtoja, joiden käyttö ei ole helppoa.

Näiden kahden eri tyyppiä olevan menetelmän välillä, joista toinen johtaa heikon ominaispinnan omaavan uraanitrioksidin saamiseen, joka on samalla heikosti reagoivaa, ja toinen uraanitrioksidiin, jolla on suuri ominaispinta, mutta ympäristöhaittojen ilmestymisen kustannuksella, on ehdotettu termistä denitrausmenetelmää, jossa lisätään suuri määrä ammoniumnitraattia mainittuun metallinitraattiin.

BE-patentissa 891 819 selostetaan menetelmää, jonka avulla voidaan muuttaa termisen hajottamisen avulla konsentroituja metallinitraatteja sellaisten metallioksidijauheiden valmistamiseksi, jotka soveltuvat tiivistettäväksi sintrauksen avulla, ja tässä menetelmässä hajotetaan termisesti lämpötilavälillä $300-800^{\circ}\text{C}$ raskasmetallien nitraattien ja ammoniumnitraatin seoksia.

Vaikka ammoniumnitraattia lisäämällä saadaan syntymään hyvän laadun omaavia keraamisia jauheita ilman saostusvaihetta, on tällaisella menetelmällä hyvin suuria haittapuolia, ensiksi-kin hyvin suuri ammoniakkin kulutus ja toiseksi se aiheuttaa voimakkaan lisäyksen jälkikäsiteltävien poistokaasujen volyymissä, jolloin tämän menetelmän edullisuus vähenee huomattavasti ja sitäkin enemmän koska menetelmään liittyy erottamattomasti ammoniumnitraatin terminen hajoamisriski.

Näitä haittoja tutkittaessa on keksitty ja kehitetty menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa termisen denitrauksen avulla jauhemaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty, mielen mukaan säädeltävä reaktiokyky helposti valittavan ominaispinnan ansiosta, joka on välillä $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} - 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ilman kemiallisten apuaineiden käyttämistä.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa jauhemaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty reaktiokyky, jota voidaan säädellä ominaispinnan avulla. Menetelmässä käsitellään termisesti vastaavia nitraatteja, jotka ovat vesiliuoksen tai kiinteän aineen muodossa, joka sisältää uranyylinitraatti-hydraattia joko yksinään tai seoksena ainakin yhden seuraavista kanssa: torium-, serium- ja plutonium-nitraatti.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä on kaksi käsittelyvaihetta:

- a) ensimmäinen vaihe käsittää pääasiallisesti sen, että kuivataan epätäydellisesti uranyylinitraatti-hydraatti,
- b) toinen vaihe käsittää pääasiallisesti sen, että hajotetaan ensimmäisestä vaiheesta saatu tuote pasuttamalla säädellyssä vesihöyryn paineessa.

Keksinnön tarkoituksena on tarjota menetelmä, jonka avulla voidaan hajottaa termisesti raskasmetalleja, jotka ovat kiinteässä tai vesiliuoksen muodossa ja jonka avulla voidaan valmistaa suoraan keraamista laatua olevia jauheita, joilla on tarkasti määrätty ja säädetty ominaispinta, ja nämä jauheet soveltuvat helposti muutettaviksi ydinpolttoainetableteiksi, jotka sisältävät metallioksidiseoksen.

Keksinnön tarkoituksena on myös valmistaa UO_3 :a, jonka ominaispinta on halutun suuruinen, sekä menetelmissä, joiden avulla voidaan valmistaa uraaniheksafluoridia siten, että uraanitrioksidi pelkistetään uraanidioksidiksi ja uraanidioksidi fluoroidaan fluorivetyhapon avulla ja lopuksi annetaan fluorin vaikuttaa uraanitetrafluoridiin, jolloin saadaan haluttua uraaniheksafluoridia, että myös menetelmissä, joiden avulla voidaan valmistaa keraamista laatua olevia uraanidioksidi-jauheita, jotka on tarkoitettu ydinpolttoaineen valmistukseen.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa jauhemaisia metallioksideja, joiden ominaispinta on valittu välille $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Keksinnön kohteena on vielä menetelmä, jonka avulla saadaan suuren mekaanisen lujuuden omaavia keraamisia tabletteja, joissa metallioksidit ovat tasaisesti jakautuneina.

Lopuksi on keksinnön kohteena vielä menetelmä, jota voidaan käyttää ydinpolttoaineen uudelleen käsittelylaitoksen tuotteisiin, sekapolttoainetablettien valmistamiseksi.

Nimityksellä "metallinitraatit" tarkoitetaan tässä yhteydessä uranyylinitraattia yksin tai seoksena ainakin yhden seuraavan nitraatin kanssa: torium-, serium- ja plutoniumnitraatti. Koska denitraamalla saadaan metallioksidgeja, tarkoitetaan niillä, kuten jo edellä on määritelty, joko yksinomaan uraanitrioksidia tai uraanitrioksidia seoksena ainakin yhden oksidin kanssa seuraavista: toriumoksidi (ThO_2), seriumoksidi (CeO_2) ja plutoniumoksidi (PuO_2).

Termisen denitrauksen avulla saatavien metallioksidijauheiden ominaispinta määrää tämän jauheen reaktiokyvyn seuraavien fysikaalisten tai kemiallisten muutosten suhteen.

Termisen denitrauksen avulla päästään torium-, serium- ja plutoniumnitraateista vastaaviin stabiileihin oksideihin, mutta uranyylinitraatin terminen denitraaminen johtaa UO_3 :n epästabiiliin muotoon, joten UO_3 :n reaktiokyky joko yksinään tai seoksena on pääasiallisesti riippuvainen yksin UO_3 :n ominaispinnasta.

Keksinnön mukaisen menetelmän tarkoituksena on hallita pelkän UO_3 :n ominaispintaa ja täten jauheiden reaktiokykyä, jotka sisältävät UO_3 :a yksinään tai seoksena ainakin yhden kanssa seuraavista oksideista: torium-, serium- ja plutoniumoksidi.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan ensimmäinen vaihe eli dehydratointi tapahtuu kuumentamalla nestemäisessä tai kiinteässä väliaineessa maksimaalisessa lämpötilassa, joka on

tavallisesti 160-300°C ja mieluummin välillä 180-270°C.

Tämä dehydratointi suoritetaan edullisesti siksi, kunnes saadaan kiinteätä välituotetta, jossa jäännösveden pitoisuus on korkeintaan 10 paino-% uraaniyhdisteestä ja jossa mainitun uraaniyhdisteen denitrousaste ei ylitä 50 %, ja kiinteän välituotteen vesipitoisuus on mieluummin korkeintaan 5 paino-% uraaniyhdisteestä ja mainitun uraaniyhdisteen denitrousaste ei ylitä siinä 30 %.

Tämä ensimmäinen dehydratointivaihe voidaan suorittaa edullisesti vähennetyssä paineessa, mutta dehydratoinnin suorittaminen atmosfäärin paineessa tai sitä korkeammassa, eli noin 1 baarin paineessa, ei huononna tuloksen laatua.

Ensimmäisessä vaiheessa saatu kiinteä faasi joutuu sitten keksinnön mukaisen menetelmän toiseen vaiheeseen, jossa mainittu kiinteä aine pasutetaan maksimaalisessa lämpötilassa 260-600°C ja mieluummin välillä 300-550°C.

Tämä kiinteän aineen pasutusvaihe suoritetaan säädetyssä vesihöyryn paineessa, joka on tavallisesti mieluummin korkeintaan 1 baari.

Siinä tapauksessa, että halutaan saada denitrattua tuotetta, jonka ominaispinta on ainakin $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, on pasutuksen aikana käytetty vesihöyryn paine korkeintaan 75 mm Hg.

Siinä tapauksessa, että halutaan saada denitrattua tuotetta, jonka ominaispinta on ainakin $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, on pasutuksen aikana käytetty vesihöyryn paine korkeintaan 200 mm Hg.

Kun keksinnön mukaista menetelmää käytetään valmistamaan ainoastaan UO_3 :a, jonka ominaispinta on korkeintaan $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, suoritetaan denitrousvaihe mieluummin säädetyssä vesihöyryn paineessa, joka on ainakin 110 mm Hg.

Mutta kun keksinnön mukaista menetelmää käytetään valmista-
maan yksinomaan UO_3 :a, jonka ominaispinta on välillä $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, suoritetaan denitrausvaihe mieluummin vesihöyryn paineessa,
joka on välillä 35-200 mm Hg.

Tämä toinen pasutusvaihe voidaan suorittaa kokonaispaineessa,
joka on mieluummin alle tai sama kuin atmosfäärin paine,
mutta se voidaan suorittaa myös kokonaispaineessa, joka on
yli atmosfäärin paineen.

Pasutusvaiheessa tarvittava vesihöyry voidaan tavallisesti
suihkuttaa joko yksinään tai mahdollisesti jonkin kantaja-
kaasun, kuten esimerkiksi ilman, typen tai CO_2 :n tai näiden
kaasujen seosten mukanaollen.

Mutta on mahdollista, että pasutusvaiheessa tarvittava kaasu
valmistetaan "in situ" autogeenisesti ja mukana käytetään
mahdollisesti kaasuhuhtelua.

Kukin keksinnön mukaisen menetelmän vaiheista voidaan toteuttaa
jatkuvana tai ei-jatkuvana.

Kun UO_3 on pelkistetty UO_2 :ksi esimerkiksi vedyn avulla, on
näin pelkistetyllä hapella hyvin voimakas reaktiokyky fluori-
vetyhappoon nähden, jota käytetään viimeisessä fluorausvaihees-
sa, ja se on erittäin hyvin sopivaa sintraukseen.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan tavallisesti tunnet-
tua tyyppiä olevissa reaktoreissa, kuten levyreaktoreissa,
putkimaisissa uuneissa, joissa tuote kiertää, kiinteissä
tai liikkuvissa alustoissa, pyörivissä uuneissa, joita voi-
daan käyttää joko yksinään tai yhdistettyinä.

Huolimatta siitä, suoritetaanko keksinnön mukainen menetelmä
jatkuvana tai ei-jatkuvana, poistetaan poistokaasuvirrat sitä
mukaa kuin niitä muodostuu ja sen jälkeen niitä käsitellään

tunnettujen menetelmien mukaan HNO_3 :n talteenottamiseksi ja ne palautetaan sykliin liuottamaan uraania sisältäviä konsentraatteja, tai ne pelkistetään katalyyttisesti siten kuin on selostettu FR-patentissa 2 370 695, jossa menetelmässä syntyneet typpioksidit muutetaan typeksi ja vesihöyryksi ja vapautunut kuumuus käytetään uranyylinitraatin muuttamiseen uraanitrioksidiksi.

Keksintöä voidaan helpommin ymmärtää seuraavien valaisevien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki valaisee ensimmäisessä vaiheessa saadun kiinteän välituoteseoksen suhteen mikä vaikutus on vesihöyryn paineella uraanitrioksidin ominaispintaan, joka on saatu toisessa vaiheessa uranyylinitraatti-hydraatin epätäydellisen dehydratoinnin ja pasutuksen avulla noudattaen keksinnön mukaista menetelmää.

Tätä tarkoitusta varten pannaan 1186 g uranyylinitraatti-heksahydraatin hiutaleita laboratoriolaitteeseen, joka käsittää reaktorin, joka on varustettu levyllä, jonka pinta on $0,1 \text{ m}^2$ ja sekoituslaitteella ja jota kuumennetaan kaksoisvaipassa kiertävän lämmönkuljetusnesteen avulla.

Reaktori on liitetty laitteeseen, jonka avulla voidaan alentaa painetta ja tämä laite on itsekin varustettu paineen säätimellä.

Uranyylinitraatti-heksahydraatin hiutaleet oli lisätty mainittuun reaktoriin, joka oli esilämmitetty 50°C :een. Kun paine oli alennettu 25 mm:iin Hg, lämpötila nostettiin progressiivisesti 270°C :een 50 min aikana. Sitä pidettiin sitten tässä arvossa 50 min ajan.

Kun lähdettiin 1186 g:sta hiutaleita, saatiin 845 g osittain dehydratoitua välituotetta, jolla oli seuraavat fysikaaliset ominaisuudet:

Jäännösveden pitoisuus	1,2 %
Denitrasaste	25,00 %.

Sen jälkeen otettiin saadusta 845 g:sta välituotetta viisi näytettä, kukin 16 g, ja näiden avulla voitiin panna kokeiden 1-5 mukaisesti mainittu välituote pasutusvaiheeseen tietyllä lämpötilalla, mutta vaihtelevilla vesihöyryn paineilla, jotka säädettiin kutakin koetta varten.

Varsinainen pasutusaika pidettiin vakiona kullakin kokeella ja se oli 40 min.

Pasutuskammiossa oleva vesihöyry valmistettiin "in situ" suihkuttamalla vakiovirtaamalla nesteen muodossa olevaa vettä ilmavirtaan, jonka virtaama oli samaten vakio, jolloin saatiin mainittuun kammioon tarkkaan määrätty vesihöyryn paine.

Tällä tavoin suoritettiin viisi koetta, jotka kattoivat laajan vesihöyrynpaineen asteikon, joka ulottui lähes 0:sta 160:een mm Hg.

Käyntiolosuhteet ja saatujen tuotteiden tyypilliset ominaisuudet ovat koottuina seuraavaan taulukkoon I.

Taulukko I

Koe n:o		1	2	3	4	5
Käytetty kokonaispaine mm Hg (ensimmäisessä vaiheessa)		25	25	25	25	25
Ensimmäinen vaihe Dehydraa- tio	Maksimaalinen dehyd- rauslämpötila °C	270	270	270	270	270
	Välituotteen jäännös- veden pitoisuus paino-%:issa	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Välituotteen de- nitrausaste %:issa	25	25	25	25	25
Toinen vaihe Pasutus	Käytetty kokonais- paine baareissa	1	1	1	1	1
	Maksimilämpö- tila °C	450	450	450	450	450
	Säädetty vesihöyryn paine mm Hg	~ 0	45	75	95	160
UO ₃ -tuote ominaispinta Bet m ² .g ⁻¹		20,5	17,0	11,0	8,8	4,4

Täten voidaan todeta, että säätelemällä ensimmäisen vaiheen aikana välituotteen tyypillisiä ominaisuuksia suositeltujen seosten piirissä saadaan pasutusvaiheessa käytetyn vesi-
höyryn osapaineen mukaisesti uraanitrioksidia, jonka omi-
naispinta on suhteessa mainittuun vesihöyryn osapaineeseen.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki valaisee keksinnön mukaisen menetelmän sovel-
tamista raskasmetallioksidien seosten valmistukseen, joilla
on suuri ominaispinta, ja jotka sisältävät UO₃:a ja jompaa
kumpaa toriumdioksidia tai seriumdioksidia, joita on saatu
käsittelemällä simultaanisesti vastaavia metallinitraattihyd-
raatteja.

Tätä varten valmistetaan edellä mainittujen metallien nitraattien seoksia, joilla on seuraava kokoomus:

Koe 6: Uranyylinitraatti-heksahydraattia yksinään.

Koe 7: Uranyylinitraatti-heksahydraatin ja toriumnitraattitetrahydraatin seoksia sellaisissa suhteissa, että painosuhde $U/Th = 3$.

Koe 8: Uranyylinitraatti-heksahydraatin ja seriumnitraatti-heksahydraatin seoksia sellaisissa suhteissa, että painosuhde $U/Ce = 3$.

Ensimmäisessä vaiheessa nitraatit asetettiin ruuhen muotoiseen astiaan 15 mm:n paksuisen kerroksen muotoon. Käsittelykammiossa oli vähennetty paine, jota pidettiin 25 mm:nä Hg säätelylaitteen avulla. Nitraatteja kuumennettiin progressiivisesti 250°C :een asti 50 min aikana, sen jälkeen tämä lämpötila pidettiin yllä 40 min.

Toisessa vaiheessa käsittelykammio pantiin atmosfäärin paineeseen ja sitä huuhdottiin kuivalla ilmavirralla siten, että muodostui autogeeninen vesihöyryn paine, joka oli aina alle 35 mm Hg.

Tämän jälkeen välituotteet nostettiin maksimaaliseen 500°C :n lämpötilaan ja pidettiin siinä 40 min.

Näiden kahden vaiheen tuloksena otettiin talteen jauheita, jotka muodostuivat UO_3 :sta tai seoksista $\text{UO}_3\text{-ThO}_2$ ja $\text{UO}_3\text{-CeO}_2$.

Käyntiolosuhteet ja saatujen tuotteiden tyyppilliset ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa II:

Taulukko II

Koe		6 (U)	7 (U+Th)	8 (U+Ce)
Ensimmäinen vaihe Dehydraus	Käytetty kokonaispaine mm:nä Hg	25	25	25
	Dehydrauksen maksimilämpötila °C	250	250	250
	Uraanivälituotteen jäännösveden pitoisuus paino-%:ssa	1,3		
	Välituotteen denitrausaste %:ssa	20		
Toinen vaihe Pasutus	Käytetty kokonaispaine baareissa	1	1	1
	Maksimilämpötila °C	500	500	500
	Säädetty vesihöyryn paine mm Hg	<35	<35	<35
Ominaispaine BET m ² .g ⁻¹		20,2	25,6	52,8

Kun keksinnön mukaista menetelmää sovelletaan raskasmetallien nitraattien käsittelyyn joko yksin (uranyylinitraattia) tai seoksena, niin siitä lähtien kun uranyylinitraatin käsittelyolosuhteet on valittu tietyn ominaispinnan omaavan UO_3 :n saamiseksi (tämän esimerkin tapauksessa suuren ominaispinnan) joita samoja olosuhteita sovelletaan nitraattien seoksiin, saadaan oksidiseoksia, joiden ominaispinnat ovat samanlaiset (eli tässä tapauksessa suuret).

Esimerkki 3: (kuvion mukaan)

Tämä esimerkki valaisee keksinnön mukaisen menetelmän soveltamista teolliseen vaiheketjuun, jonka tuloksena on UO_2 -tabletteja lähtemällä keksinnön mukaisen menetelmän avulla käsitelystä uranyylinitraatin vesiliuoksesta.

Tätä varten pantiin varastoalueelle A uranyylinitraatin vesiliuosta, jossa uraanin konsentraatio oli 300 g/l. Tämä liuos johdettiin L_1 :n kautta vakuumihaihdutuslaitteeseen B tämän nesteen konsentroimiseksi kunnes saatiin uranyylinitraatti-heksahydraattia, joka sulii kideveteensä.

Haihdutuslaitteesta B poistuttua sulanut uranyylinitraatti kaadettiin L_2 :n kautta jäähdytettyyn rumuun C, jossa uranyylinitraatti-heksahydraatti kiteytyi suomumaisina hiutaleina.

Näin saatu kiinteä aine S_3 pantiin levyillä varustettuun reaktoriin D, joka toimi vähennetyssä 25 mm Hg paineessa ja lämpötilaa kohotettiin progressiivisesti 50°C :sta - 230°C :een 45 minuutin kuluessa ja pidettiin tässä maksimaalisessa arvossa 35 min. Saatiin kiinteää välituotetta S_4 , joka sisälsi 3,6 paino-% vettä ja jonka denitrausaste oli 12 %.

Välituote S_4 pantiin sitten denitrausreaktoriin E, joka oli pyörimistilassa 50 kierr/min upotettuna lämmönsiirtohauteeseen, jonka lämpötila oli 360°C , ja reaktorissa vallitsi vähennetty 25 mm Hg paine. Denitraus tapahtui vesihöyryssä, joka syntyi väliaineessa, jonka paine oli korkeintaan 25 mm Hg. Saatiin uraanitrioksidia, jonka ominaispinta (mitattuna BET menetelmän avulla) oli $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Suuren ominaispinnan omaava UO_3 , jota esitetään S_5 :llä, hajotettiin sitten termisesti 600°C :ssa U_3O_8 :ksi alueella F, jossa oli mukana köyhdytettyä ilmakaasuvirtaa, eli typellä ohennettua (13 % ilmaa, 87 % typpeä).

Saatu U_3O_8 , jota saatiin S_6 :n kautta, joutui jauhatukseen G kohdassa, jotta saataisiin jauhemaista ainetta, jonka raeisuus oli 100-prosenttisesti alle $15 \mu\text{m}$.

Sen jälkeen kohdassa S_7 jauhettu U_3O_8 pelkistettiin UO_2 :ksi alueella H puhtaan vedyn avulla lämpötilassa 600°C .

S_8 :sta saatu oksidi UO_2 stabiloitiin sitten kohdassa I, jossa se uudelleenhapetettiin kevyesti (UO_2 muutettiin $UO_{2,09}$:ksi) panemalla se kontaktiin tunnettua tyyppiä olevan hapettavan kaasuseoksen kanssa lämpötilassa, joka oli noin $40^\circ C$.

S_9 :ssä stabiloitu $UO_{2,09}$, jonka ominaispinta oli $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tehtiin tableteiksi kohdassa J.

Puristuksen jälkeen 3000 baarin paineessa oli tablettien tiheys 5,9.

$UO_{2,09}$ -tabletit (S_{10}) sen jälkeen sintrattiin kohdassa K pitämällä niitä 4 h ajan lämpötilassa $1700^\circ C$ vetyvirrassa.

Sintratuilla tableteilla S_{11} , jotka tulivat sintrausalueelta K, oli tiheys 10,7 sintratussa tilassa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa jauhemaaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty ja ominaispinnan avulla säädetty reaktiokyky ja jotka on tarkoitettu jälkeensä muunneltaviksi, käsittelemällä termisesti kahdessa vaiheessa vastaavia nitraatteja, jotka ovat vesiliuoksen tai kiinteään aineen muodossa, joka sisältää uranyylinitraatti-hydraattia joko yksinään tai seoksessa ainakin yhden seuraavista kanssa: torium-, serium- ja plutoniumnitraatti, ja ensimmäinen vaihe käsittää pääasiassa uranyylinitraatti-hydraatin epätäydellisen dehydratoimisen, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen vaihe suoritetaan siihen asti kunnes saadaan kiinteätä välituotetta, jossa jäännösveden pitoisuus on korkeintaan 10 paino-% uraaniyhdisteestä ja jossa mainitun uraaniyhdisteen denitrausaste ei ylitä 50 %, ja että toinen vaihe käsittää pääasiassa välituotteen hajottamisen pasuttamalla säädettyssä vesihöyryn paineessa.

2. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa patenttivaatimuksen 2 mukaisia jauhemaaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty ja säädettävä reaktiokyky, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen vaihe, jota kutsutaan uranyylinitraatin dehydratoimiseksi, suoritetaan siihen asti, kunnes saadaan kiinteätä välituotetta, jossa jäännösveden pitoisuus on mieluummin korkeintaan 5 paino-% uraaniyhdisteestä ja jossa mainitun uraaniyhdisteen denitrausaste ei ylitä 30 %.

3. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa jonkin patenttivaatimuksista 1 tai 2 mukaisia jauhemaaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktiokyky, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen vaihe tapahtuu maksimaalisessa lämpötilassa välillä 160-300^oC ja mieluummin välillä 180-270^oC.

4. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, tunnettu siitä, että toinen vaihe tapahtuu maksimaalisessa lämpötilassa, joka on tavallisesti välillä $260-600^{\circ}\text{C}$ ja mieluummin välillä $300-550^{\circ}\text{C}$.

5. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, tunnettu siitä, että ensimmäinen vaihe suoritetaan vähennetyssä paineessa.

6. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, tunnettu siitä, että ensimmäinen vaihe suoritetaan paineessa, joka on ainakin 1 baari.

7. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-6 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, tunnettu siitä, että toinen vaihe suoritetaan säädettyssä vesihöyryn paineessa, joka on korkeintaa 1 baari.

8. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-7 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, tunnettu siitä, että toinen vaihe suoritetaan säädettyssä vesihöyryn paineessa, joka on korkeintaan 75 mm Hg, jotta saadaan denitrattua tuotetta, jonka ominaispinta on ainakin $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

9. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-7 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-

kyky, **tunnettu** siitä, että toinen vaihe suoritetaan säädettyssä vesihöyryn paineessa, joka on korkeintaan 200 mm Hg, jotta saadaan denitrattua tuotetta, jonka ominaispinta on ainakin $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

10. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-7 mukaisia jauhemaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, **tunnettu** siitä, että toinen vaihe suoritetaan mieluummin säädettyssä vesihöyryn paineessa, joka on ainakin 110 mm Hg, jotta saadaan, siinä tapauksessa että on yksinomaan uraania, denitrattua tuotetta, jonka ominaispinta on korkeintaan $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

11. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-7 mukaisia jauhemaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, **tunnettu** siitä, että toinen vaihe tapahtuu säädettyssä vesihöyryn paineessa, joka on välillä 35-200 mm Hg, jotta saadaan, siinä tapauksessa että on yksinomaan uraania, denitrattua tuotetta, jonka ominaispinta on välillä $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

12. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-11 mukaisia jauhemaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, **tunnettu** siitä, että toinen vaihe suoritetaan kokonaispaineessa, joka on mieluummin korkeintaan sama kuin atmosfäärin paine.

13. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-11 mukaisia jauhemaisia metallioksideja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, **tunnettu** siitä, että toinen vaihe suoritetaan kokonaispaineessa, joka on korkeampi kuin atmosfäärin paine.

14. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-13 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, **tunnettu** siitä, että höyry johdetaan sisään toisen vaiheen aikana.

15. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-13 mukaisia jauhemaisia metallioksiedeja, joilla on ennalta määrätty ja säädeltävä reaktio-kyky, **tunnettu** siitä, että höyry synnytetään "in situ" toisessa vaiheessa.

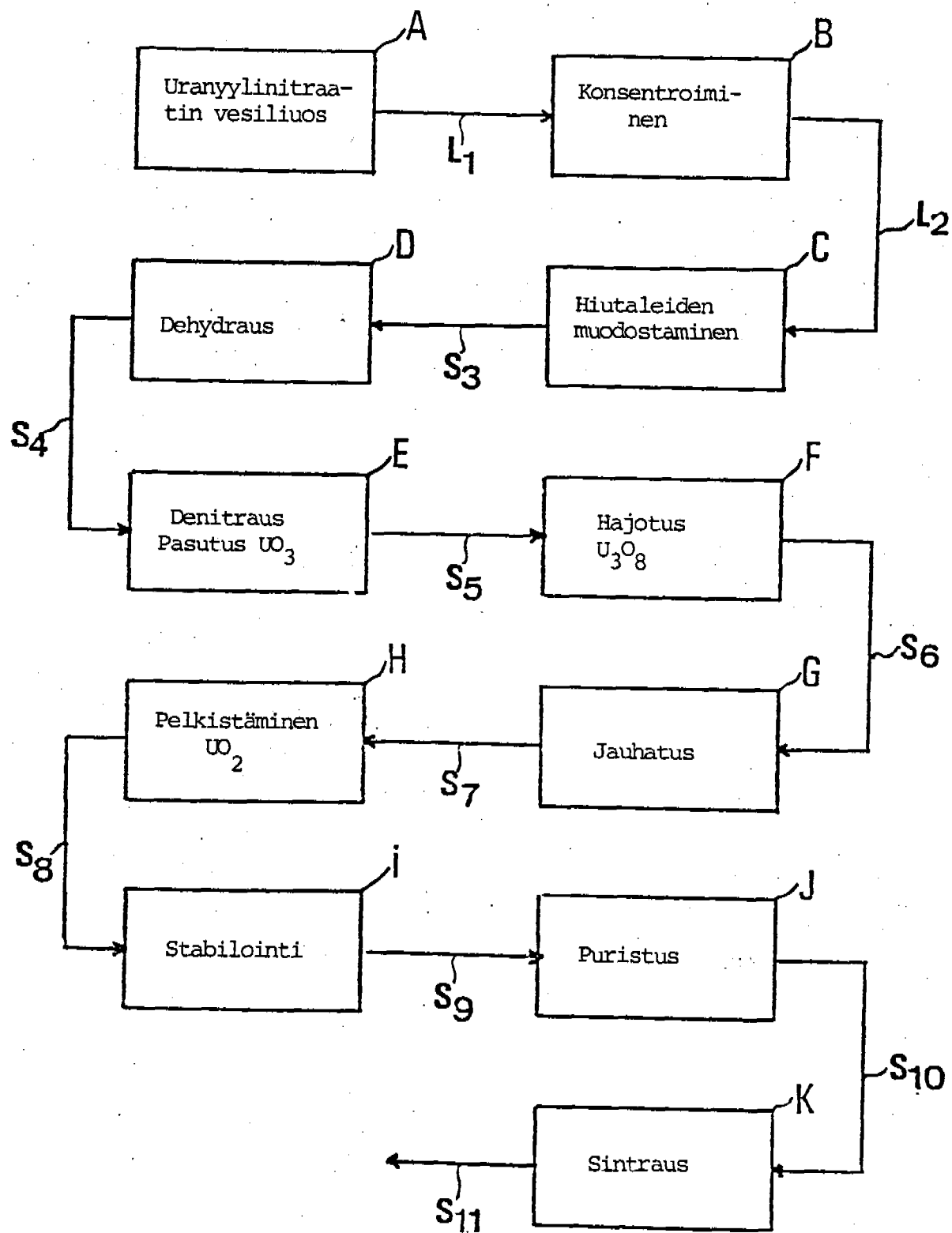


FIG. 1

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:FI

CH

DE

DK

FR H 2.526.006 (CO1G43/01)

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

7.10.88

Peter J. Bayk

Allekirjoitus