



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009148048/05, 20.05.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.05.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.05.2007 DE 102007024536.1
08.08.2007 DE 102007037473.0

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2011 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 27.08.2012 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4224258 A, 23.09.1980. US 4060497 A,
29.11.1977. JP 2006-275795 A, 12.10.2006. RU
2012071 C1, 30.04.1994.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.12.2009(86) Заявка РСТ:
EP 2008/056169 (20.05.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/142072 (27.11.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

**ХАЙТ Вернер (DE),
КАДНЕР Мартин (DE),
БРЕЛЕР Георг (DE),
ФРОШАУЭР Карл (DE),
ВЭНЬЛИ Го (CN),
ТОНСЯН Лян (CN),
ЧУХНЭ Тан (CN)**

(73) Патентообладатель(и):

НУКЕМ ТЕКНОЛОДЖИЗ ГМБХ (DE)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГОРЮЧЕГО ИЛИ ЯДЕРНОГО
ТОПЛИВА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения сферических частиц горючего или ядерного топлива из оксида группы тяжелых металлов урана, плутония или их смесей. Способ включает следующие стадии: получение исходного раствора нитрата тяжелого металла, добавление первого реагента из группы мочевины и/или карбоната аммония, и/или гидрокарбоната аммония, и/или цианата аммония, и/или биурета при комнатной температуре, нагревание

полученного раствора до температуры $80^{\circ}\text{C} \leq T < T_s$, где T_s = температура кипения раствора, выдерживание его в течение времени $2 \text{ ч} \leq t \leq 8 \text{ ч}$, охлаждение до температуры $T_A \geq$ комнатной температуры, прибавление второго реагента в виде PVA и/или THFA для установления вязкости раствора, стекание раствора по каплям с образованием микрошариков, поверхностное отверждение микрошариков в атмосфере, содержащей аммиак, улавливание микрошариков в растворе, содержащем

аммиак, последующая промывка, сушка и термическая обработка. Изобретение обеспечивает получение горючего или ядерного топлива с хорошими свойствами

простым способом, при этом исключается использование проблематичных органических веществ. 9 з.п. ф-лы.

RU 2 4 5 9 7 6 6 C 2

RU 2 4 5 9 7 6 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 43/025 (2006.01)
B01J 2/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009148048/05, 20.05.2008**

(24) Effective date for property rights:
20.05.2008

Priority:

(30) Convention priority:
24.05.2007 DE 102007024536.1
08.08.2007 DE 102007037473.0

(43) Application published: **27.06.2011 Bull. 18**

(45) Date of publication: **27.08.2012 Bull. 24**

(85) Commencement of national phase: **24.12.2009**

(86) PCT application:
EP 2008/056169 (20.05.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/142072 (27.11.2008)

Mail address:

129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364

(72) Inventor(s):

KhAJT Verner (DE),
KADNER Martin (DE),
BRELER Georg (DE),
FROShAUEhR Karl (DE),
VEhN'LI Go (CN),
TONSJaN Ljan (CN),
ChUKhNEh Tan (CN)

(73) Proprietor(s):

NUKEM TEKNOLODZhIZ GMBKh (DE)

(54) METHOD OF PRODUCING SPHERICAL PARTICLES OF COMBUSTIBLE OR NUCLEAR FUEL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing spherical particles of combustible or nuclear fuel from an oxide of a group of heavy metals uranium, plutonium or mixtures thereof. The method involves the following steps: obtaining a starting solution of a nitrate of a heavy metal, adding a first reagent from a group comprising urea and/or ammonium carbonate and/or ammonium bicarbonate and/or ammonium cyanate and/or biuret at room temperature, heating the obtained solution to temperature $80^{\circ}\text{C} \leq T < T_s$, where T_s is the boiling point of the solution, holding said solution for a

time $2 \text{ h} \leq t \leq 8 \text{ h}$, cooling to temperature $T_A \geq$ room temperature, adding a second reagent in form of PVA and/or THFA to establish viscosity of the solution, draining the solution in droplets to form microbeads, surface solidification of the microbeads in an atmosphere containing ammonia, trapping the microbeads in the solution containing ammonia, subsequent washing, drying and thermal treatment.

EFFECT: invention enables to obtain combustible or nuclear fuel with good properties using a simple method, while avoiding use of problematic organic substances.

10 cl

Изобретение относится к способу получения сферических частиц горючего или ядерного топлива из оксида группы тяжелых металлов урана, плутония или их смесей, включающему в себя стадии получения исходного раствора нитрата по меньшей мере одного из тяжелых металлов, прибавления первого реагента из группы мочевины и/или карбоната аммония, и/или гидрокарбоната аммония, и/или цианата аммония, и/или биурета, прибавления по меньшей мере одного второго реагента в форме PVA и/или THFA для установления вязкости раствора, источения раствора по каплям (с образованием) микрошариков, по меньшей мере поверхностного отверждения микрошариков в атмосфере, содержащей аммиак, улавливания микрошариков в растворе, содержащем аммиак, и последующих промывки, сушки и термообработки.

В высокотемпературных реакторах, которые снова вызвали дополнительный интерес из-за их свойств безопасности и из-за возможности использования более высоких рабочих температур для генерирования теплоты процесса, обычно использовали графитные горючие элементы различных геометрических форм. Вместе с тем непосредственно в горючее и ядерное топливо, способное к воспроизводству, уран, торий или плутоний вводят в форме так называемых покрытых частиц. Они представляют собой сферические частицы соответствующего оксида тяжелого металла диаметром от 0,1 до 1 мм, которые окружены слоями углерода и, например, карбида кремния, чтобы сделать их подходящими для подачи в реактор. Чистые шарики оксида в технике обычно называют зёрнами (Kerne) или, в английских текстах, ядрами (Kernel).

Обычно для получения зёрен исходят из соответствующих азотнокислых растворов: растворы нитратов с низкой вязкостью превращают в растворы с высокой вязкостью, которые могут вытекать идеальными каплями, чтобы они в результате химической реакции превращались в твердые шарики геля, далее (указанный способ) называют способом раствор/гель. В качестве реагента для превращения в твердое вещество выбирают аммиак: уран реагирует с образованием ADU (диураната аммония), торий или плутоний - гидроксида. До сих пор для получения указанных зёрен использовали два способа.

Способ "внутреннего желирования" исходит из относительно высококонцентрированных растворов; растворы тяжелых металлов прибавляют по каплям в нагретое органическое масло, заботясь при этом о высвобождении аммиака из добавок уротропина, мочевины или подобного для отверждения. Здесь проблематично применение масла в качестве осадительной бани: на следующих стадиях именно свежие зёрна должны быть промыты водой, чтобы отделить продукт реакции. Таким образом, непременно образуется смесь вода/масло, которая путем (дополнительных) затрат снова должна быть регенерирована. Это приводит, в частности, к возникновению значительной технической проблемы, поскольку речь идет о радиоактивно загрязненных жидкостях.

Способ "внешнего желирования" (предусматривает) источение по каплям относительно слабоконцентрированных (около 100 г U/л) растворов в атмосферу аммиака, улавливание образующихся шариков в растворе аммиака, оставление их там для старения (до ADU или взаимодействия гидроксидов), промывку сначала водой, содержащей аммиак, а после этого водой, смешанной с органическим растворителем, например изопропанолом или другим спиртом. Первая промывка водой служит для удаления побочных продуктов взаимодействия, таких как нитрат аммония, а также прибавленного THFA (тетрагидрофурфурилового спирта). Вторая промывка, с изопропанолом, должна удалить из зёрен воду. Промывка должна производиться

абсолютным изопропанолом, что особенно затратно, так как обработка изопропанола для рециклизации должна осуществляться через азеотропную смесь. Только обезвоженные зерна могут быть далее переработаны без их повреждения. Высушенные зерна кальцинируют для удаления содержащихся органических

5
компонентов, восстанавливают и, наконец, спекают в зерна UO_2 .

Недостатком обоих способов является необходимость использования органических жидкостей для (последующей) обработки свежесформованных капелек горючего/ядерного топлива.

10 - Области производства, в которых их применяют, должны удовлетворять строгим требованиям относительно взрывозащиты. Применение иных аппаратов из видимых технических способов, таких как (аппараты) для непрерывной сушки, невозможно.

- Их эмиссия с точки зрения защиты окружающей среды ограничена, они должны быть удалены из потоков отходящего воздуха.

15 - Их утилизация или рециклизация затратны, в частности, потому, что рециклизация предполагает конверсию в состояние, свободное от воды.

В совокупности введение значительных количеств органических веществ приводит к еще более значительной стоимости получения топлив для высокотемпературных реакторов.

На современном уровне техники описаны соответствующие способы, например, в патентах DE-B-2037232, DE-B-1592477, DE-B-1817092. В патенте DE-B-2459445 предложено прибавлять по каплям водную суспензию уранилнитрата, поливинилового спирта (PVA), мочевины и сажи. В патенте DE-A-1960289 применяют

25
водный раствор уранилнитрата и мочевины, при температуре от $0^{\circ}C$ до $10^{\circ}C$ прибавляют гексаметилентетрамин, чтобы получить стабильный раствор. Стабильный раствор стекает по каплям в парафиновое масло при помощи сопла, охлажденного до $5^{\circ}C$.

30 В публикации Radiochimica Acta 25, 161-169 (1987, Zimmer, E и др.: Aqueous Chemical Processes for the Preparation of High Temperature Reactor Fuel Kernels) использованы способы для получения частиц горючего. Они могут состоять из оксидов тория и урана, причем отношение урана к торью равно от 1:4 до 1:3. Частицы горючего, которые состоят из частиц диоксида урана, получают так называемым способом

35
отвара.

Из публикации журнала NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, том 41, №9, стр.943-948 (сентябрь 2004) "Preparation of UO_2 Kernel for HTR-10 Fuel Elements" известен способ получения частиц топлива, по которому к раствору урана перед

40
прибавлением PVA и THFA добавляют мочевины.

В основе предлагаемого изобретения лежит задача разработать способ, который сохраняет известные хорошие свойства горючих или ядерных топлив, способных к восстановлению, которые получают по способу раствор/гель, однако исключают

45
введение проблематичных органических веществ. Предлагается также концентрированный раствор водорастворимых комплексных катионов тяжелых металлов, чтобы сделать возможной простую последующую обработку при уменьшении недостатков, присущих современному уровню техники. При этом без проблем получается стабильный раствор, который источают по каплям.

50 Указанную задачу предложено решать в основном таким образом, что первый реагент добавляют к исходному раствору при комнатной температуре и полученный раствор нагревают до температуры $80^{\circ} \leq T < T_s$, где T_s = температуре кипения раствора, и выдерживают при ней в течение времени $2 \text{ ч} \leq t \leq 8 \text{ ч}$, затем раствор охлаждают до

температуры $T_A \leq$ комнатной температуры и, наконец, добавляют второй реагент. В частности, второй реагент добавляют к раствору при комнатной температуре, причем второй реагент должен быть растворен в твердой форме, чтобы предотвратить разбавление раствора.

5 Неожиданно оказалось, что если исходный раствор с растворенным первым реагентом нагревают при повышенной температуре, в интервале предпочтительно от 80°C до 100°C, в частности около 90°, и выдерживают при указанной температуре в течение нескольких часов, предпочтительно от 3 до 6 часов, раствор остается
10 стабильным, однако одновременно происходит разложение первого реагента и удаление избытка воды и одновременно образуется концентрированный раствор водорастворимых комплексных катионов тяжелых металлов, который после последующего прибавления второго реагента по способу осаждения геля,
15 отверждается в атмосфере, содержащей аммиак, в микрошарики, причем при последующей обработке промытых микрошариков не требуется использования спирта, такого как изопропанол.

Исходный раствор представлял собой от 1 до 2,5 молярный раствор нитрата.

Чтобы удалить после промывки присутствующую в микрошариках воду,
20 производят дополнительную обработку при пониженном давлении. При этом предусмотрено, что дополнительную обработку для удаления воды производят под давлением $0,07 \text{ МПа} \leq p \leq 0,09 \text{ МПа}$.

Предложено к исходному раствору добавлять при комнатной температуре мочевины или аналогично действующий первый реагент, и при том в виде твердого
25 вещества, чтобы избежать разбавления раствора. Затем полученный таким образом раствор нагревают при температуре ниже температуры кипения, предпочтительно в интервале от 80°C до 100°C, в частности при около 90°C, в течение от 3 до 6 часов, предпочтительно в течение примерно 4 часов, что приводит к разложению мочевины
30 или аналогично действующего реагента и удалению избытка воды с образованием концентрированного раствора водорастворимых комплексных катионов тяжелых металлов. Затем путем прибавления PVA и/или THFA в качестве второго реагента по технологии осаждения геля получают микрошарики, которые перерабатывают известным способом, исключаяющим спирт.

35 Следовательно, в соответствии с состоянием техники заливочный раствор с желательной вязкостью, источают по каплям в вибрационных соплах (с образованием) микрошариков, микрошарики поверхностно отверждают в атмосфере аммиака, после чего улавливают в водном растворе аммиака, в котором они
40 подвергаются старению. Наконец, микрошарики промывают, сушат, кальцинируют и, наконец, восстанавливают в желаемые зерна и спекают. Однако в отличие от рассмотренных способов на современном уровне техники последующая обработка (по предложенному способу) успешно идет без введения спирта.

В соответствии с изобретением раствор получают без использования
45 гексаметилентетрамина и поэтому не требуется (последующего) охлаждения ниже комнатной температуры.

Согласно изобретению получают заливочный раствор, как для известного "внешнего желирования", но причем прибавляют первый реагент для внутреннего
50 высвобождения аммиака при повышении температуры. Одновременно по сравнению с известным способом можно заметно уменьшить количество второго реагента, такого как PVA и/или THFA. Первый реагент, такой как мочевина, позволяет повысить концентрацию урана до значений, например, до 400 г/л (обычный способ внешнего

желирования работает с концентрациями 100 г/л). Указанный раствор может затем вытекать относительно малыми каплями, капли желируют в атмосфере аммиака, затем состаривают при повышенной температуре в растворе аммиака, промывают водой, сушат, кальцинируют и спекают в зерна UO_2 , удовлетворяющие спецификации.

Для получения сферических частиц горючего и ядерного топлива, способного к воспроизводству, из оксидов урана, тория или плутония или соответствующих смешанных оксидов диаметром предпочтительно от примерно 0,1 мм до 1 мм раствор соответствующего нитрата тяжелого металла можно смешивать с мочевиной или аналогично действующим первым реагентом, который отщепляет аммиак при нагревании и при этом реагирует как осадитель, а также с добавками для установления вязкости; указанный раствор источают по каплям, образующиеся микрошарики поверхностно отверждают в атмосфере аммиака, микрошарики затем дополнительно отверждают в растворе аммиака при повышенной температуре, промывают их только водой, но не органическими растворителями, сушат, кальцинируют и, наконец, спекают в конечный продукт.

В частности, предусмотрено, что раствор PVA и THFA прибавляют в соотношении примерно 1:10, в частности около 50 г/кг U PVA и около 500 г/кг U THFA.

Изобретение далее будет дополнительно прояснено примерами, из которых следуют дополнительные детали, преимущества и признаки. Уточненные количества или соотношения и параметры при этом следует оценивать таким образом, что они существенны также отдельно от других задач.

Пример 1.

Для топливной загрузки 20 кг урана в форме U_3O_8 растворяли в азотной кислоте, полученный раствор уранилнитрата после охлаждения и фильтрования смешивали с 8,8 кг мочевины и выдерживали при около $90^\circ C$ в течение 4 ч. После охлаждения добавляли 1 кг PVA, а также 9,5 кг THFA и раствор гомогенизировали.

Затем указанный раствор через сопла в вибрирующих пластинах источали по каплям требуемого размера, например, с диаметром готовых ядер 500 мкм, капли падали через слой газообразного аммиака высотой примерно 50 мм, прежде чем они погружались в осадительную баню из 7-12-молярного раствора NH_3 и там застудневали.

Свежие зерна с потоком осадительного раствора переносили в сосуд для старения, промывки и сушки и там они через несколько часов при примерно $60^\circ C$ состаривались, затем их, также при $60^\circ C$, несколько раз промывали водой и, наконец, сушили в вакууме при (температуре) до $80^\circ C$.

Высушенные зерна сначала кальцинировали до UO_3 в соответствующей печи на воздухе по специальной температурной программе от $100^\circ C$ до $500^\circ C$, затем восстанавливали до зерен UO_2 под водородом при $600^\circ C$ - $700^\circ C$ и спекали.

После обычных способов контроля качества, таких как просеивание и сортировка, были подготовлены для последующей обработки (полученные) с выходом выше 90% зерна UO_2 со свойствами, представленными в следующей таблице:

Свойства зерен UO_2

Диаметр/мкм	$450 \leq x \leq 550$ _{95/95}
Плотность/(г·см ³)	$x \geq 10,4$
Сферичность (D_{max}/D_{min}) ⁽¹⁾	$(x \leq 1,2)$ _{95/95}
Отношение O/U	$1,99 \leq x \leq 2,01$

Пример 2.

Для загрузки зерен UO_2 диаметром 500 мкм 4 кг урана в виде порошка U_3O_8 растворяли в азотной кислоте. Нагреванием при $90^\circ C$ в течение 4 часов получали раствор, который представлял собой стехиометрический раствор уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$. После охлаждения и фильтрования получали 8 л раствора, содержащего 500 г U/л.

В указанном растворе при комнатной температуре растворяли 0,44 кг мочевины/кг U, то есть всего 1,76 кг мочевины.

Затем указанный раствор нагревали примерно до $90^\circ C$ и выдерживали при указанной температуре в течение 4 часов. После этого горячий раствор охлаждали до комнатной температуры и использовали для получения заливочного раствора. Объем составлял 8,1 л/4 кг U, соответствуя содержанию U 494 г/л и плотности примерно 1,6 г/мл.

Для получения заливочного раствора с целью повышения вязкости был нужен поливиниловый спирт (PVA) и др. 10 мас.%-ный раствор PVA получали растворением PVA в сверхчистой воде, причем его плотность была равна 1,022 г/мл.

Для составления заливочного раствора 4 кг U, соответствующего 4,5 кг зерен UO_2 диаметром 500 мкм, смешивали следующие компоненты до образования гомогенного заливочного раствора:

8,1 л раствора уранилнитрата с мочевиной, нагревавшегося при $90^\circ C$ в течение 4 ч и снова охлажденного до комнатной температуры

1,92 кг 10 мас.%-ного раствора PVA

2,01 л тетрагидрофурурилового спирта плотностью 1,05 г/мл (т.кип. $177^\circ C$).

Объем указанного заливочного раствора составлял 12,01 л и масса 17,3 кг.

Содержание U составляло 231 г/кг раствора и вязкость в интервале от 55 до 80 мПа·с.

Заливочный раствор известным способом с помощью 5 измерителей потока и 5-фильтровой вибрационной системы при частоте 100 герц расщепляли на однородные капли, которые после образования микрошариков в газообразном аммиаке затвердевали и затем были собраны в от 5- до 12-молярном растворе аммиака в виде сферических частиц диураната аммония.

При содержании U 0,622 мг в каждом зерне UO_2 по 500 мкм при $f=100$ герц и содержании U в заливочном растворе 231 г/кг на каждое сопло диаметром Q получается

$$Q=0,622 \cdot f \cdot 60 / 231 = 16,12 \text{ г/мин.}$$

Для 5-фильтровой вибрационной системы расход заливочного раствора составляет 80,75 г/мин или 4,845 кг/ч.

В сосуде для старения, промывки и сушки критически безопасной формы (полученные) зерна состаривали в растворе аммиака при $60^\circ C$, затем трижды промывали деионизированной водой и далее сушили при пониженном давлении 0,07-0,09 МПа при от 80 до $90^\circ C$.

После кальцинирования при $300^\circ C$ на воздухе, последующего восстановления и спекания под газом H_2/Ar (при температуре) до $1600^\circ C$ зерна UO_2 соответствовали требованиям диаметра 500 ± 50 мкм и плотности $10,8 \text{ г/см}^3$.

Формула изобретения

1. Способ получения сферических частиц горючего или ядерного топлива из оксида группы тяжелых металлов урана, плутония или их смесей, включающий стадии получения исходного раствора нитрата по меньшей мере одного тяжелого металла или тяжелых металлов, добавления первого реагента из группы мочевины, и/или

карбоната аммония, и/или гидрокарбоната аммония, и/или цианата аммония, и/или биурета, добавления по меньшей мере одного второго реагента в виде PVA и/или THFA

5 для установления вязкости раствора, стекание раствора по каплям с образованием микрошариков, по меньшей мере поверхностного отверждения микрошариков в атмосфере, содержащей аммиак, улавливания микрошариков в растворе, содержащем аммиак и, последующей промывки, сушки и термической обработки, отличающийся тем, что первый реагент добавляют к исходному раствору при комнатной температуре и полученный раствор нагревают до температуры $80^{\circ}\text{C} \leq T < T_s$, где $T_s =$
10 температуре кипения раствора, и выдерживают его в течение времени $2 \text{ ч} \leq t \leq 8 \text{ ч}$, затем раствор охлаждают до температуры $T_A \geq$ комнатной температуре и, наконец, прибавляют второй реагент.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что раствор перед добавлением второго реагента охлаждают до комнатной температуры.

15 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что первый реагент из группы мочевины, и/или карбоната аммония, и/или гидрокарбоната аммония, и/или цианата аммония, и/или биурета в твердой форме растворяют в исходном растворе.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что раствор выдерживают при температуре $T \approx 90^{\circ}\text{C}$ в течение времени t .

20 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что раствор выдерживают в течение времени $3 \text{ ч} \leq t \leq 6 \text{ ч}$ при температуре T .

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного раствора используют от 1 до 2,5 молярный раствор нитрата.

25 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что промытые микрошарики подвергают последующей обработке без применения спирта.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что после промывки микрошариков использованную воду удаляют путем дальнейшей обработки в атмосфере
30 пониженного давления.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что дальнейшую обработку для удаления воды проводят под давлением $0,07 \text{ МПа} \leq p \leq 0,09 \text{ МПа}$.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что PVA и THFA добавляют к раствору в количественном отношении примерно 1:10.