

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. November 2008 (27.11.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/142072 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01G 43/025 (2006.01) **B01J 2/08** (2006.01)
C01G 56/00 (2006.01) **C01F 15/00** (2006.01)
B01J 2/06 (2006.01) **G21C 3/62** (2006.01)

Institute of Nuclear Energy Technology, Energy Science Building, Tsinghua University, Beijing 100084 (CN). **CHUNHE, Tang** [CN/CN]; Institute of Nuclear Energy Technology, Energy Science Building, Tsinghua University, Beijing 100084 (CN).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/056169

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Mai 2008 (20.05.2008)

(74) **Anwalt: STOFFREGEN, Hans-Herbert**; Friedrich-Ebert-Anlage 11b, 63450 Hanau (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 024 536.1 24. Mai 2007 (24.05.2007) DE
10 2007 037 473.0 8. August 2007 (08.08.2007) DE

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **NUKEM TECHNOLOGIES GMBH** [DE/DE]; Industriestrasse 13, 63754 Alzenau (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **HEIT, Werner** [DE/DE]; Wiesenstrasse 16, 63589 Grossenhausen (DE). **KADNER, Martin** [DE/DE]; Südring 6, 63477 Maintal (DE). **BRAEHLER, Georg** [DE/DE]; Barbarossastrasse 15, 63579 Freigericht (DE). **FROSCHAUER, Karl** [DE/DE]; Bleichstrasse 16, 63579 Freigericht (DE). **WENLI, Guo** [CN/CN]; Institute of Nuclear Energy Technology, Energy Science Building, Tsinghua University, Beijing 100084 (CN). **TONXIANG, Liang** [CN/CN];

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF SPHERICAL COMBUSTIBLE OR FERTILE MATERIAL PARTICLES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KUGELFÖRMIGEN BRENN- ODER BRUTSTOFFPARTIKELN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of spherical combustible or fertile material particles from an oxide of the group of the heavy metals uranium, thorium, plutonium, or mixtures thereof. For this purpose, the process steps of producing a base solution of the nitrates of the heavy metal(s), adding at least one first reagent in order to adjust the viscosity of the solution, dropping the solution to form microspheres, at least superficially solidifying the microspheres in an atmosphere containing ammonia, collecting the microspheres in a solution containing ammonia, and subsequent washing, drying and thermal treatment are carried out, wherein urea and/or ammonium carbonate and/or ammonium hydrogen carbonate and/or ammonium cyanate and/or biuret are added to the base solution before adding the first reagent, and the solution thus prepared is heated to a temperature T at $80^{\circ} \leq T < T_s$ where T_s = boiling temperature of the solution, and is maintained at said temperature over a time period t where $2 \text{ h} \leq t \leq 8 \text{ h}$.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- oder Brutstoffpartikeln aus einem Oxid der Gruppe der Schwermetalle Uran, Thorium, Plutonium oder Mischungen. Dabei werden die Verfahrensschritte Herstellen einer Ausgangslösung der Nitrate des oder der Schwermetalle, Zufügen zumindest einer ersten Reagenzie zum Einstellen der Viskosität der Lösung, Vertropfen der Lösung zu Mikrokügelchen, zumindest oberflächliches Verfestigen der Mikrokügelchen in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre, Auffangen der Mikrokügelchen in einer Ammoniak enthaltenden Lösung und anschließendes Waschen, Trocknen und thermisches Behandeln durchgeführt, wobei vor Zufügen der ersten Reagenzie der Ausgangslösung Harnstoff und/oder Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniumcyanat und/oder Biuret zugegeben wird und die so hergestellte Lösung auf eine Temperatur T mit $80^{\circ} \leq T < T_s$ mit T_s = Siedetemperatur der Lösung erhitzt und über eine Zeit t mit $2 \text{ h} \leq t \leq 8 \text{ h}$ gehalten wird.

WO 2008/142072 A1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- oder Brutstoffpartikeln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- oder Brutstoffpartikeln aus einem Oxid der Gruppe der Schwermetalle Uran, Thorium, Plutonium oder Mischungen dieser umfassend die Verfahrensschritte Herstellen einer Ausgangslösung der Nitratre zumindest eines der Schwermetalle, Zugabe einer ersten Reagenzie aus der Gruppe Harnstoff und/oder Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniumcyanat und/oder Biuret, Zugabe zumindest einer zweiten Reagenzie in Form von PVA und/oder THFA zum Einstellen der Viskosität der Lösung, Vertropfen der Lösung zu Mikrokügelchen, zumindest oberflächliches Verfestigen der Mikrokügelchen in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre, Auffangen der Mikrokügelchen in einer Ammoniak enthaltenden Lösung und anschließendes Waschen, Trocknen und thermisches Behandeln.

In Hochtemperaturreaktoren, welche wegen ihrer Sicherheitseigenschaften und wegen der Möglichkeit, die hohen Betriebstemperaturen zur Erzeugung von Prozesswärme zu nutzen, wieder zunehmend interessant werden, werden üblicherweise graphitische Brennelemente in unterschiedlicher geometrischer Ausgestaltung eingesetzt. Gemeinsam ist ihnen, dass der eigentliche Brenn- oder Brutstoff, das Uran, Thorium oder Plutonium, darin in Form von so genannten Coated Particles vorliegt. Das sind kugelförmige Teilchen der entsprechenden Schwermetalloxide, mit Durchmessern zwischen 0,1 und 1 mm, welche mit Schichten von Kohlenstoff und beispielsweise Siliciumcarbid umgeben sind, um sie für den Einsatz im Reaktor geeignet zu machen. Die reinen Oxidkügelchen bezeichnet man in der Kerntechnik als Kerne bzw. im englischen Sprachraum als Kernel.

Üblicherweise geht man zur Erzeugung der Kerne von den entsprechenden salpetersauren Lösungen aus: man überführt die niederviskosen Nitratlösungen in hochviskose Lösungen, welche man zu möglichst ideal runden Tropfen vertropfen kann, um sie dann durch chemische Reaktion in feste Gelkugeln umzuwandeln, daher auch Lösungs/Gel-Verfahren genannt. Das Reagens der Wahl für die Reaktion zum Festkörper ist Ammoniak: Uran reagiert zu ADU (Ammoniumdiuranat), Thorium bzw. Plutonium zum Hydroxid. Bislang werden zur Herstellung dieser Kerne zwei Verfahren angewendet:

Die Verfahren zur „Internen Gelierung“ gehen von relativ hochkonzentrierten Lösungen aus, vertropfen Lösungen der Schwermetalle in erwärmte organische Öle, dabei sorgt die Freisetzung von Ammoniak aus den Zusätzen Urotropin, Harnstoff oder ähnlicher für die Verfestigung. Problematisch ist hier die Verwendung der Öle als Fällbad: In weiteren Schritten müssen nämlich die frischen Kerne mit Wasser gewaschen werden, um Reaktionsprodukte zu entfernen. Somit werden unweigerlich Wasser/Öl Gemische erzeugt, welche aufwendig wieder regeneriert werden müssen. Dies bereitet insbesondere unter dem Aspekt, dass es sich um radioaktiv kontaminierte Flüssigkeiten handelt, erhebliche technische Probleme.

Verfahren zur „Externen Gelierung“ vertropfen relativ niedrig konzentrierte (ca. 100 g U/l) Lösungen in einer Ammoniakatmosphäre, fangen die entstandenen Kugeln in einer Ammoniaklösung auf, lassen sie dort altern (zu ADU bzw. den Hydroxiden durchreagieren), waschen sie zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser, danach aber mit einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, z. B. mit Isopropanol oder einem anderen Alkohol. Die erste Wäsche, die mit Wasser, dient dazu, die Nebenprodukte der Reaktion wie Ammoniumnitrat und auch das zugesetzte THFA (Tetrahydrofurfurylalkohol) zu entfernen. Die zweite Wäsche, die mit Isopropanol, soll das Wasser aus den Kernen entfernen. Die Wäsche muss sogar mit absolutem Isopropanol durchgeführt werden, was besonders aufwändig ist, da die Aufarbeitung des Isopropanol für die Recyclierung über das Azeotrop hinaus geschehen muss. Nur wasserfreie Kerne können anschließend weiterverarbeitet werden, ohne dass sie beschädigt werden. Die trockenen

Kerne werden calciniert, um die enthaltenen organischen Bestandteile zu entfernen, reduziert und schließlich zum UO_2 Kern gesintert.

Der Nachteil bei beiden Verfahren liegt in der Notwendigkeit der Verwendung organischer Flüssigkeiten zur (Nach)-Behandlung der frisch gebildeten Brenn/Brutstofftröpfchen:

- Die Produktionsbereiche, in denen sie verwendet werden, müssen strengen Anforderungen hinsichtlich Explosionsschutz genügen. Die Verwendung mancher aus verfahrenstechnischer Sicht vorteilhafter Apparate wie von kontinuierlichen Trocknern ist sogar unmöglich.
- Ihre Emission ist aus Umweltgesichtspunkten limitiert, sie müssen aus den Abluftströmen entfernt werden.
- Ihre Entsorgung bzw. Recyclierung ist aufwändig, insbesondere da die Recyclierung die Absolutierung voraussetzt.

Insgesamt trägt der Einsatz der organischen Substanzen maßgeblich zu den noch erheblichen Kosten der Herstellung von Brennstoffen für Hochtemperaturreaktoren bei.

Als Stand der Technik, in dem entsprechende Verfahren beschrieben werden, sind beispielhaft zu nennen DE-B-20 37 232, DE-B-15 92 477, DE-B-18 17 092. Die DE-B-24 59 445 sieht vor, dass eine wässrige Suspension aus Uranylнитrat, Polyvinylalkohol (PVA), Harnstoff und Ruß vertropft wird. Die DE-A-19 60 289 benutzt eine wässrige Lösung aus Uranylнитrat und Harnstoff, dem Hexamethylentetramin in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 10 °C zugegeben wird, um eine stabile Lösung zu erhalten. Die stabile Lösung wird mittels einer auf 5 °C gekühlten Düse in Paraffinöl vertropft.

Aus der Literaturstelle Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGIY, Vol. 41, No. 9, p. 943-948 (September 2004) „*Preparation of UO_2 Kernel for HTR-10 Fuel Elements*“ ist ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffpartikeln bekannt, nach dem einer Uran/Oxid-Lösung vor dem Zugeben von PVA und THFA Harnstoff beigegeben wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die bekannt guten Eigenschaften von Brenn- oder Brutstoffkernen, welche nach dem Lösung/Gel Verfahren hergestellt werden, beibehält, jedoch auf den Einsatz problematischer organischer Substanzen verzichtet. Auch soll eine konzentrierte Lösung wasserlöslicher komplexer Kationen der Schwermetalle zur Verfügung gestellt werden, um eine einfache weitere Verarbeitung unter Vermeidung der dem Stand der Technik anhaftenden Nachteile zu ermöglichen. Dabei soll problemlos eine stabile Lösung hergestellt werden, die zu vertropfen ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß im Wesentlichen dadurch gelöst, die erste Reagenzie der Ausgangslösung bei Raumtemperatur zugegeben und die so hergestellte Lösung auf eine Temperatur T mit $80^\circ \leq T < T_s$ mit T_s = Siedetemperatur der Lösung erhitzt und über eine Zeit t mit $2\text{ h} \leq t \leq 8\text{ h}$ gehalten wird, die Lösung sodann auf eine Temperatur T_A mit $T_A \geq \text{Raumtemperatur}$ abgekühlt und schließlich die zweite Reagenzie zugegeben wird. Insbesondere wird die zweite Reagenzie bei Raumtemperatur der Lösung zugegeben, wobei die zweite Reagenzie in fester Form gelöst werden sollte, um eine Verdünnung der Lösung zu vermeiden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass dann, wenn die mit der gelösten ersten Reagenzie versehene Ausgangslösung bei einer erhöhten Temperatur im Bereich vorzugsweise zwischen 80°C und 100°C , insbesondere im Bereich von 90°C erhitzt und über mehrere Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden, auf dieser Temperatur gehalten wird, die Lösung stabil bleibt, gleichzeitig jedoch die Zersetzung der ersten Reagenzie und

die Entfernung des Wasserüberschusses erfolgt und gleichzeitig eine konzentrierte Lösung wasserlöslicher komplexer Kationen der Schwermetalle entsteht, die sodann nach erfolgtem Zusatz der zweiten Reagenzie nach dem Gel-Fällungsverfahren in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre zu Kügelchen verfestigt werden kann, wobei bei der anschließenden Nachbehandlung der gewaschenen Kügelchen die Verwendung eines Alkohols wie Isopropanol nicht erforderlich ist.

Die Ausgangslösung selbst sollte eine 1 bis 2,5 molare Nitratlösung sein.

Um das nach dem Waschen noch vorhandene Wasser in den Mikrokugeln zu entfernen, erfolgt eine weitere Behandlung in Unterdruckatmosphäre. Dabei ist vorgesehen, dass die weitere Behandlung zum Entfernen von Wasser bei einem Druck p mit $0,07 \text{ MPa} \leq p \leq 0,09 \text{ MPa}$ durchgeführt wird.

Erfindungsgemäß wird der Ausgangslösung bei Raumtemperatur Harnstoff oder eine gleichwirkende erste Reagenzie zugegeben, und zwar insbesondere als Feststoff, um eine Verdünnung der Lösung zu vermeiden. Die so hergestellte Lösung wird sodann auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes, vorzugsweise im Bereich zwischen 80°C und 100°C , insbesondere von in etwa 90°C über einen Zeitraum zwischen 3 und 6 Stunden, vorzugsweise in etwa 4 Stunden erhitzt, wobei die Zersetzung des Harnstoffs oder der gleichwirkenden ersten Reagenzie und die Entfernung des Wasserüberschusses zu einer konzentrierten Lösung wasserlöslicher komplexer Kationen der Schwermetalle führt. Unter Zusatz von PVA und/oder THFA als zweite Reagenzie werden sodann nach dem Gel-Fällungsverfahren Kügelchen hergestellt, die unter Vermeidung von Alkohol in bekannter Weise nachbehandelt werden.

Folglich wird entsprechend dem Stand der Technik die Gießlösung, also die auf eine gewünschte Viskosität eingestellte Lösung, in Vibrationsdüsen zu Mikrokügelchen tropft, die Mikrokügelchen in einer Ammoniakatmosphäre oberflächlich verfestigt, sodann in wässriger Ammoniaklösung aufgefangen, in der sie gealtert werden. An-

schließlich werden die Mikrokügelchen gewaschen, getrocknet, kalziniert und schließlich zu den gewünschten Kernen reduziert und gesintert. Insoweit wird jedoch auf Verfahrensschritte verwiesen, die dem Stand der Technik zu entnehmen sind. Abweichend von diesen Verfahrensschritten erfolgt jedoch eine Nachbehandlung ohne Einsatz von Alkohol.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Lehre wird die Lösung ohne Verwendung von Hexamethylenetetramin hergestellt und somit ist keine Kühlung unter Raumtemperatur erforderlich.

Erfindungsgemäß wird eine Gießlösung hergestellt, wie diese für die bekannte „externe Gelierung“ an und für sich bekannt ist, wobei jedoch die erste Reagenzie zur internen Freisetzung von Ammoniak bei Temperaturerhöhung zugesetzt wird. Gleichzeitig kann im Vergleich zu bekannten Verfahren die Menge der zweiten Reagenzie wie PVA und/oder THFA deutlich reduziert werden. Die erste Reagenzie wie der Harnstoff erlaubt es, die Urankonzentration auf Werte z. B. bis zu 400 g/l zu erhöhen (herkömmliche Verfahren mit externer Gelierung arbeiten mit Konzentrationen um 100 g/l). Diese Lösung kann dann zu relativ kleinen Tropfen vertropft werden, die Tropfen werden in Ammoniakatmosphäre geliert, dann bei erhöhter Temperatur in Ammoniaklösung gealtert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, calciniert und zu spezifikationsgerechten UO_2 -Kernen gesintert.

Man kann zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- oder Brutstoffpartikeln aus Uran-, Thorium- oder Plutoniumoxid bzw. den entsprechenden Mischoxiden im Durchmesserbereich vorzugsweise von ca. 0,1 mm bis 1 mm eine Lösung der entsprechenden Schwermetallnitrats mit Harnstoff oder gleichwirkender ersten Reagenzie, der bzw. die in der Wärme Ammoniak abspaltet und dadurch als Fällmittel reagiert, sowie Zusätzen zum Einstellen der Viskosität vermischen, diese Lösung vertropfen, die entstehenden Kügelchen in einer Ammoniakatmosphäre oberflächlich verfestigen, die Kügelchen in einer Ammoniaklösung unter erhöhter Temperatur weiter verfestigen, sie nur mit Was-

ser und nicht mit organischen Lösemitteln waschen, trocknen, calcinieren und schließlich zum Endprodukt sintern.

Insbesondere ist vorgesehen, dass der Lösung PVA und THFA im Mengenverhältnis von in etwa 1:10 zugegeben wird, insbesondere ca. 50 g/kgU PVA und ca. 500 g/kgU THFA.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert, aus denen sich weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben. Die erläuterten Mengen bzw. Verhältnisse und Parameter sind dabei derart zu werten, dass diese auch isoliert von den anderen Angaben für sich wesentlich sind.

Beispiel 1:

Für ein Kerne-batch werden 20 kg Uran in Form von U_3O_8 in Salpetersäure gelöst, die entstandene Lösung von Uranylнитrat wird nach Abkühlen und Filtrieren mit 8,8 kg Harnstoff versetzt und über 4 h bei ca. 90°C gehalten. Nach Abkühlen werden 1 kg PVA sowie 9,5 kg THFA zugegeben, und die Lösung wird homogenisiert.

Diese Lösung wird nun über Düsen in Vibrationsplatten zu Tröpfchen der geforderten Größe vertropft, im Beispielsfall für einen Zieldurchmesser der fertigen Kerne von 500 µm, die Tröpfchen fallen durch eine ca. 50 mm hohe Ammoniakgas-Strecke, bevor sie in das Fällbad aus 7-12 molarer NH_3 -Lösung eintauchen und hier gelieren.

Die frischen Kerne werden mit dem Fälllösungsstrom in die Behälter zum Altern, Waschen, Trocknen transferiert und hier über mehrere Stunden bei ca. 60°C gealtert, anschließend bei ebenfalls ca. 60°C mehrfach mit Wasser gewaschen, und schließlich bei bis zu 80°C unter Vakuum getrocknet.

Die getrockneten Kerne werden in entsprechenden Öfen zuerst unter Luft nach einem speziellen Temperaturprogramm zwischen 100 °C und 500 °C zu UO_3 calciniert, dann unter Wasserstoff bei 600 °C – 700 °C und anschließend bei 1650°C zu UO_2 Kernen reduziert und gesintert.

Nach den üblichen Methoden der Qualitätskontrolle wie Sieben und Sortieren können mit über 90 % Ausbeute UO_2 -Kerne mit den in der folgenden Tabelle dargestellten Eigenschaften für die Weiterverarbeitung bereitgestellt werden:

Eigenschaften der UO_2 Kerne

Durchmesser / μm	$450 \leq x \leq 550$) _{95/95}
Dichte / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$\bar{x} \geq 10.4$
Sphärizität ($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$) ⁽¹⁾	$(x \leq 1.2)$ _{95/95}
O/U Verhältnis	$1.99 \leq x \leq 2.01$

Beispiel 2:

Für eine UO_2 -Kerne-Charge von Durchmesser 500 μm werden 4 kg Uran in Form von U_3O_8 -Pulver in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird durch Erhitzen auf 90 °C innerhalb von 4 Stunden hergestellt, wobei eine stöchiometrische Uranylнитratlösung der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ entsteht. Nach dem Abkühlen und Filtrieren werden 8 l Lösung mit 500 g U/l erhalten.

In dieser Lösung werden 0,44 kg Harnstoff/kgU, also insgesamt 1,76 kg Harnstoff bei Raumtemperatur gelöst.

Anschließend wird diese Lösung auf ca. 90 °C erhitzt und 4 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird die heiße Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Herstellung von Gießlösung verwendet. Das Volumen beträgt 8,1 l / 4 kgU, entsprechend einem U-Gehalt von 494 g/l und einer Dichte von ca. 1,6g/ml.

Zur Herstellung von Gießlösung wird Polvinylalkohol (PVA) u. a. zur Erhöhung der Viskosität benutzt. Durch Auflösen von PVA in Reinstwasser wird eine 10-gewichtsprozentige PVA-Lösung hergestellt, wobei die Dichte bei 1,022 g/ml liegt.

Für einen Gießlösungsansatz von 4 kgU, entsprechend 4,5 kg UO₂-Kernen vom Durchmesser 500 µm werden folgende Komponenten zu einer homogenen Gießlösung vermischt:

- 8,1 l der mit Harnstoff auf 90 °C 4 h lang erhitzen und wieder auf Raumtemperatur abgekühlten Uranylнитratlösung
- 1,92 kg der 10-gewichtsprozentigen PVA-Lösung
- 2,0 l Tetrahydrofurfurylalkohol der Dichte 1,05 g/ml (Kp 177 °C).

Das Volumen dieser Gießlösung beträgt 12,0 l und das Gewicht 17,3 kg. Der U-Gehalt liegt bei 231 g/kg Lösung und die Viskosität im Bereich 55 bis 80 mPa x s.

Die Gießlösung wird in bekannter Weise mit Hilfe von 5 Strömungsmessern und einem 5-Düsen-Vibrator-System bei einer Frequenz von 100 Hertz in uniforme Tropfen zerteilt, die nach Ausbildung der Kugelform in Ammoniakgas vorhärten und dann in 5 bis 12-molarer Ammoniaklösung als kugelförmige Teilchen aus Ammoniumdiuranat gesammelt werden.

Bei einem U-Gehalt je 500 µm-UO₂-Kern von 0,622 mg, bei f= 100 Hertz und einem U-Gehalt der Gießlösung von 231 g/kg ergibt sich je Düse ein Durchflussmenge Q von

$$Q = 0,622 \cdot f \cdot 60 / 231 = 16,15 \text{ g/min.}$$

Für ein 5-Düsen-Vibrator-System ergibt sich ein Durchsatz von 80,75 g Gießlösung /min bzw. von 4,845 kg/h.

In einem Alterungs-, Wasch- und Trockenbehälter in kritikalitätssicherer Geometrie werden die Kerne in Ammoniaklösung bei 60 °C gealtert, anschließend dreimal mit deionisiertem Wasser bei 60 °C je 20 min gewaschen und dann im Unterdruck von 0,07 - 0,09 MPa 6 h bei 80 bis 90 °C getrocknet.

Nach dem Kalzinieren bei 300 °C an Luft, anschließendem Reduzieren und Sintern unter H₂/Ar-Gas bis 1600 °C entsprachen die UO₂-Kerne im Durchmesser $500 \pm 50 \mu\text{m}$ und einer Dichte 10,8 g/cm³ den Anforderungen.

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- und/oder Brutstoffpartikeln

1. Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- oder Brutstoffpartikeln aus einem Oxid der Gruppe der Schwermetalle Uran, Thorium, Plutonium oder Mischungen dieser umfassend die Verfahrensschritte Herstellen einer Ausgangslösung der Nitrates zumindest eines Schwermetalls der Schwermetalle, Zugabe einer ersten Reagenzie aus der Gruppe Harnstoff und/oder Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniumcyanat und/oder Biuret, Zugabe zumindest einer zweiten Reagenzie in Form von PVA und/oder THFA zum Einstellen der Viskosität der Lösung, Vertropfen der Lösung zu Mikrokügelchen, zumindest oberflächliches Verfestigen der Mikrokügelchen in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre, Auffangen der Mikrokügelchen in einer Ammoniak enthaltenden Lösung und anschließendes Waschen, Trocknen und thermisches Behandeln,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die erste Reagenzie der Ausgangslösung bei Raumtemperatur zugegeben und die so hergestellte Lösung auf eine Temperatur T mit $80^{\circ} \leq T < T_s$ mit $T_s =$ Siedetemperatur der Lösung erhitzt und über eine Zeit t mit $2 \text{ h} \leq t \leq 8 \text{ h}$ gehalten wird, die Lösung sodann auf eine Temperatur T_A mit $T_A \geq \text{Raumtemperatur}$ abgekühlt und schließlich die zweite Reagenzie zugegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die Lösung vor Zugabe der zweiten Reagenzie auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die erste Reagenzie aus der Gruppe Harnstoff und/oder Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniumcyanat und/oder Biuret in fester Form in der Ausgangslösung gelöst wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Lösung bei einer Temperatur T mit $T \approx 90^\circ\text{C}$ über die Zeit t gehalten wird.
5. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Lösung über eine Zeit t mit $3\text{ h} \leq t \leq 6\text{ h}$ bei der Temperatur T gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Ausgangslösung eine 1 bis 2,5 molare Nitratlösung verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die gewaschenen Mikrokügelchen ohne Verwendung von Alkohol nachbehandelt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach dem Waschen der Mikrokügelchen in diesen vorhandenes Wasser
durch weitere Behandlung in Unterdruckatmosphäre entfernt wird.
9. Verfahren nach zumindest Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die weitere Behandlung zum Entfernen von Wasser bei einem Druck p mit
 $0,07 \text{ MPa} \leq p \leq 0,09 \text{ MPa}$ durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass PVA und THFA im Mengenverhältnis von in etwa 1 : 10 der Lösung zuge-
geben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/056169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01G43/025 C01G56/00 B01J2/06 B01J2/08 C01F15/00
G21C3/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G B01J C01F G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	X. FU, T. LIANG, Y. TANG, Z. XU, C. TANG: "Preparation of UO ₂ Kernel for HTR-10 Fuel Element" J. NUCL. SCI. TECHN., vol. 41, no. 9, 2004, pages 943-948, XP009104380 Abschnitt II Process and Facilities (S. 944-945, Abb. 2-4)	1-10
Y	ZIMMER E ET AL: "Aqueous chemical processes for the preparation of high temperature reactor fuel kernels" RADIOCHIMICA ACTA, OLDENBOURG, MUNICH, vol. 25, 1 January 1978 (1978-01-01), pages 161-169, XP009104514 Abschnitt 3.1 Preparation of ThO ₂ or (Th, U)O ₂ kernels, S. 163, Abb. 2	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 2008

Date of mailing of the international search report

05/09/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitt, Ruth

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/056169

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PAUL NAEFE ET AL: "Preparation of Uranium Kernels by an External Gelation Process" NUCLEAR TECHNOLOGY, AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, CHICAGO, IL, US, vol. 42, 23 August 1978 (1978-08-23), pages 163-171, XP009104409 ISSN: 0029-5450 Abschnitte III.A-III.C, S. 164-165, Abb. 1 -----	1-10
A	E. ZIMMER, C. GANGULY, J. BOCHARDT, H. LANGEN: "SGMP - An Advanced Method for Fabrication of UO ₂ and MOX Fuel Pellets" J. NUCL. MAT., vol. 152, 1988, pages 169-177, XP002492174 Abschnitt 2.1 Preparation of the broth (S. 170-171) -----	1-10
A	DE 32 08 047 A1 (AGIP NUCLEARE SPA [IT]) 16 September 1982 (1982-09-16) example 1 -----	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/056169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 3208047	A1	16-09-1982	BE 892387 A1	06-09-1982
			DE 8206204 U1	23-01-1986
			FR 2501061 A1	10-09-1982
			GB 2094771 A	22-09-1982
			IT 1136857 B	03-09-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056169

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C01G43/025 C01G56/00 B01J2/06 B01J2/08 C01F15/00
G21C3/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C01G B01J C01F G21C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	X. FU, T. LIANG, Y. TANG, Z. XU, C. TANG: "Preparation of UO ₂ Kernel for HTR-10 Fuel Element" J. NUCL. SCI. TECHN., Bd. 41, Nr. 9, 2004, Seiten 943-948, XP009104380 Abschnitt II Process and Facilities (S. 944-945, Abb. 2-4)	1-10
Y	ZIMMER E ET AL: "Aqueous chemical processes for the preparation of high temperature reactor fuel kernels" RADIOCHIMICA ACTA, OLDENBOURG, MUNICH, Bd. 25, 1. Januar 1978 (1978-01-01), Seiten 161-169, XP009104514 Abschnitt 3.1 Preparation of ThO ₂ or (Th, U)O ₂ kernels, S. 163, Abb. 2	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. August 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmitt, Ruth

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056169

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PAUL NAEFE ET AL: "Preparation of Uranium Kernels by an External Gelation Process" NUCLEAR TECHNOLOGY, AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, CHICAGO, IL, US, Bd. 42, 23. August 1978 (1978-08-23), Seiten 163-171, XP009104409 ISSN: 0029-5450 Abschnitte III.A-III.C, S. 164-165, Abb. 1	1-10
A	E. ZIMMER, C. GANGULY, J. BOCHARDT, H. LANGEN: "SGMP - An Advanced Method for Fabrication of UO₂ and MOX Fuel Pellets" J. NUCL. MAT., Bd. 152, 1988, Seiten 169-177, XP002492174 Abschnitt 2.1 Preparation of the broth (S. 170-171)	1-10
A	DE 32 08 047 A1 (AGIP NUCLEARE SPA [IT]) 16. September 1982 (1982-09-16) Beispiel 1	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3208047	A1	16-09-1982	BE	892387 A1	06-09-1982
			DE	8206204 U1	23-01-1986
			FR	2501061 A1	10-09-1982
			GB	2094771 A	22-09-1982
			IT	1136857 B	03-09-1986