



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 201 977

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 04 79
(21) PV 2545-79

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 01 G 43/00
G 21 C 3/60

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 31 01 83

(75)

Autor vynálezu MATOUŠ VÁCLAV, PRAHA
PECÁK VÁCLAV, ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob přípravy meziproduktů a produktů slinovatelných keramických jaderných paliv

1

Vynález řeší způsob přípravy meziproduktů a produktů slinovatelných keramických jaderných paliv přímou termickou denitrifikací koloidních vodných suspenzí amonných polyaniontů uranu nebo jejich směsí se sloučeninami plutonia nebo thoria, vzniklých současně s dusičnanem amonným amoniakalizací příslušných vodných roztoků dusičnanů.

Nejčastější výchozí surovinou pro přípravu keramických jaderných paliv bývá dusičnan uranuly. Podle typu paliva obsahuje vstupní sloučenina uran v obvyklém izotopovém poměru, případně uran dále obohacený izotopem 235, obohacený plutoniem 239, ap. Zpracování výchozích solí na kysličníky předchází vždy jejich převedení do amonné soli příslušných polyaniontů, jejich odfiltrování od vodné fáze, jejich následující termický rozklad a redukce. Při preparacích vychází se obvykle z roztoků solí, jež mají koncentraci asi 10 % hmotn. a obsahují asi 0,05 až 0,15 molů kyseliny dusičné/kg. Přísadou asi 11 molů plynného amoniaku se tak získá při hodnotě pH 3,5 produkt, který při 50 °C rychle sedimentuje a má dobré filtrační vlastnosti. Se vzestupem pH se však filtrovatelnost produktů neobyčejně zhoršuje a při hodnotách pH vyšších než 6,6 je filtrace již provozně nerealizovatelná. Přesto však právě preparáty z těchto těžko dělitelných suspenzí poskytují po chemickém rozkladu a redukci vzniklého kysličníku uranového, všeobecně nejhodnotnější kysličník uranový, jehož měrná hmotnost je vždy vyšší než 10,5 g.cm⁻³ (tj. více než 97 % teorie). Produkty, získané naproti tomu při hodnotách pH 3,5 dosahují nejvyšší měrné hmotnosti

9,28 g.cm⁻³ (tj. asi 85 % teorie).

Při tom srážení při hodnotě pH 3,5 poskytuje vždy asi 55 % až 90 % výtěžku, zatímco zbytek musí být z roztoků získáván při hodnotách pH vyšších než 7.

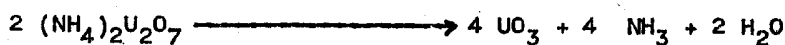
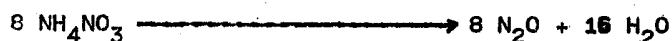
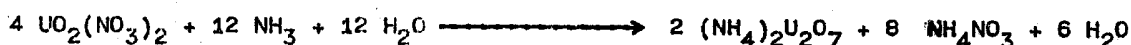
Ve výrobním měřítku vedou zmíněné obtíže nutně k aplikaci tzv. dvoustupňového procesu; oddělování produktů ve druhém stupni srážení je však vždy o to obtížnější, o čili nižší podíl se podařilo srazit v prvním stupni.

Produkty vypadlé při hodnotách pH 3,5 se skládají z částic o velikostech 20 - 24 μm, zatímco polyuranáty získané např. při hodnotách pH 7,2 tvoří shluky beztvárných částic o velikosti nejvýše 3 μm. Násobným promýváním, kdy se odstraňuje spoluvysrážený dusičnan amonný, sráženina navíc ještě peptizuje a tím se dále zlepšují filtrační vlastnosti produktů, jejich další zpracování i výtěžky.

Shrnutá problematika vystihuje v hrubých rysech současný stav výroby kysličníku uraničitěho, který může být reprezentován i celou řadou patentních spisů, např. US patenty 3 394 997, 3 174 821, 3 846 520, 3 282 526, nebo Jap. pat. 6 924 884, Fr. pat. 1 152 140, 1 221 395, Brit. pat. 845 235, 893 320 apod., jež s většími nebo menšími obměnami byly aplikovány i průmyslově.

Zmíněné nevýhody postupů, zpracovávajících dusičnan uranylu na jaderné keramické palivo, odstraňuje postup podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se dusičnan uranylu nebo dusičnan uranylu ve směsi s dusičnanem plutoničitým nebo s dusičnanem thoričitým ve vodných roztocích upraví amoniakem na hodnotu pH 7 až 9, vzniklá koloidní suspenze se podrobí přímé termické degradaci při teplotě 500 až 900 °C a redukovaný práškovitý produkt se potom známým způsobem slinuje.

Postup podle vynálezu vystihuje orientačně např. následující reakční schéma:



Malý přebytek amoniaku zaručuje nejen redukční prostředí, ale i degradaci přítomného dusičnanu amonného za zcela bezpečných podmínek. Směsné roztoky obsahující plutonium nebo thorium reagují se zcela obdobnými výsledky.

Výhodou postupu je zvláště to, že uvolněné plynné emise neobsahují ani toxické nitrozní plyny, jež by bylo nutno dále zneškodňovat, ale neobsahují ani žádný úlet či aerosoly, provázející obvykle termický rozklad směsi polyurananů amonných s dusičnanem amonným. Postup odstraňuje dále již zmíněné nevýhody srážení polyurananu amonného při různých hodnotách pH; produkt nevykazuje méněcennou jakost výrobků srážených při hodnotách pH vyšších než 6. Postup je vhodný i pro zpracování kombinovaných směsí polyurananu amonného s dusičnanem plutonia nebo thoria.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn na příkladech provedení, jež však možnosti vynálezu neomezuje, neboť postup lze přizpůsobit nebo aplikovat i na jiné případy.

vstupních roztoků.

Příklad 1

50 g krystalického dusičnanu uranylu bylo rozpuštěno ve vodě za vzniku 200 g roztoku. Do roztoku byl uváděn za míchání plynný amoniak až bylo dosaženo hodnoty pH 7,0. Vzniklá suspenze byla termicky degradována postupným naváděním do tyglíku v peci, vyhřáté na teplotu 500 °C. Bylo získáno celkem 28 g kysličníku uranu s pravděpodobným složením U_3O_8 , což odpovídá téměř výtěžku 100 %.

Příklad 2

Stejný roztok jako v příkladu 1 byl upraven plynným amoniakem na pH 8,7. Vzniklá suspenze byla termicky degradována při teplotě 850 až 900 °C. Bylo získáno celkem 27 g kysličníku uraničitého s odpovídající krychlovou krystalickou strukturou, což odpovídá výtěžku 100 %; produkt po slinutí vykazoval měrnou hmotnost $10,64 \text{ g.cm}^{-3}$, což odpovídá přibližně 98 % teorie.

Exhalace po degradaci neobsahovaly detekovatelná množství nitrozních emisí ani radioaktivních aerosolů.

Příklad 3

Obdobným způsobem jako v příkladu 2 byl zpracován roztok, obsahující směs dusičnanu uranylu a dusičnanu plutoničitého, s obsahem 23 g uranu a 1,2 g plutonia ve 200 g roztoku. Roztok amoniakalizovaný na pH 9 byl termicky degradován při teplotě v rozmezí 780 až 910 °C.

Bylo získáno 28,4 g směsného kysličníku $UO_2\text{-}PuO_2$ (95:5), jehož měrná hmotnost po slinutí vykazovala hodnotu $10,72 \text{ g.cm}^{-3}$, což odpovídá 97,5 % teorie.

Příklad 4

Zcela obdobně jako v příkladu 3 byl zpracován směsný modelový roztok obsahující 48 g dusičnanu thoričitého a 5 g dusičnanu uranylu. Hodnota pH roztoku byla za vzniku jemné suspenze upravena plynným amoniakem na 8,6.

Termická degradace byla provedena při teplotě v rozmezí 780 až 850 °C. Vznikající exhalace neobsahovaly toxické nitrozní plyny a směsný výsledný produkt byl krychlové soustavy.

Předmět vynálezu

Způsob přípravy meziproduktů a produktů slinovatelných keramických jaderných paliv z vodných roztoků dusičnanu uranylu nebo směsí dusičnanu uranylu s dusičnanem plutoničitým nebo s dusičnanem thoričitým, vyznačený tím, že se vstupní vodné roztoky upraví amoniakem na hodnotu pH 7 až 9, vzniklá koloidní suspenze se pak podrobí přímé termické degradaci při teplotách 500 až 900 °C a redukovaný práškový produkt se nakonec tabletuje a slinuje.