

51

Int. Cl. 2:

C04B 35/51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behördeneigentum

DT 15 92 536 C3

11

Patentschrift 15 92 536

21

Aktenzeichen: P 15 92 536.7-45

22

Anmeldetag: 23. 6. 65

43

Offenlegungstag: 25. 6. 70

44

Bekanntmachungstag: 16. 10. 75

45

Ausgabetag: 26. 5. 76

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

30

Unionspriorität:

32 33 31

30. 6. 64 Großbritannien 27041-64

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Granulaten keramischer Kernbrennstoffe

73

Patentiert für: United Kingdom Atomic Energy Authority, London

74

Vertreter: Berg, W.J., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Stapf, O., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Wilkinson, William Lionel, London

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 9 49 727
 GB 9 45 063
 GB 9 13 858
 GB 8 74 964
 US 32 31 638
 US 31 94 852
 US 31 37 742
 US 31 14 689
 US 30 82 163

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten keramischer Kernbrennstoffe durch Mischen von Kernbrennstoffpulver mit einer Flüssigkeit und Verarbeiten der dabei erhaltenen Mischung zu einem getrockneten und klassierten Granulat mit engem Korngrößenspektrum, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kernbrennstoffpulver in einer Lösung eines Bindemittels in einem nichtwässerigen Lösungsmittel mit möglichst geringem Wasserstoffgehalt aufschlämmt und die dabei erhaltene Schlämme in an sich bekannter Weise sprühtrocknet, wobei man in einem Arbeitsgang ein trockenes Granulat mit einer Korngrößenverteilung erhält, die eine Nachklassierung erübrigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Kernbrennstoffpulver, das Urandioxid enthält oder daraus besteht, als Bindemittel Polybutylmethacrylat in Dibutylphthalat und als Lösungsmittel Trichloräthylen verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kernbrennstoffpulver verwendet, das Plutoniumdioxid enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten keramischer Kernbrennstoffe durch Mischen von Kernbrennstoffpulver mit einer Flüssigkeit und Verarbeiten der dabei erhaltenen Mischung zu einem getrockneten und klassierten Granulat mit engem Korngrößenspektrum. Bei der Herstellung von Brennstoffelementen aus keramischen Kernbrennstoffen war es seit geraumer Zeit bekannt, die feingepulverten keramischen Kernbrennstoffe, wie beispielsweise Urandioxid oder Urancarbid, zunächst einmal durch Mischen mit einer Flüssigkeit anzuteigen, die dabei erhaltene pastenförmige Mischung, z. B. durch Streichen durch ein Sieb, zu granulieren, das dabei erhaltene Granulat zu trocknen, das getrocknete Granulat zur Vereinheitlichung der Korngröße zu klassieren und das klassierte Granulat dann zu Formkörpern zu verpressen, die anschließend gesintert und danach einer Behandlung zur Entfernung von Bindemittel unterworfen, sowie in der Regel auch einer weiteren Behandlung zur Erzielung brauchbarer Oberflächeneigenschaften und einer einheitlichen Teilchengröße unterzogen werden mußten. Gemäß dem Stande der Technik wurden zum Anteigen der Kernbrennstoffpulver ausschließlich wässrige Flüssigkeiten verwendet, nur Produkte hergestellt, die kein Bindemittel enthielten, und die Mischungen aus Kernbrennstoffpulver und zum Anteigen verwendeter Flüssigkeit bzw. flüssigem Bindemittel nie durch Sprühtrocknung, sondern stets nach anderen Granulierverfahren granuliert.

Dieses Verfahren hat jedoch erhebliche Nachteile. So kann das Produkt durch Abriebmaterial aus Mischer oder Sieb verunreinigt werden. Weiterhin ist eine Regelung der Produktparameter, wie z. B. Granulatgröße und Stoffdichte, nicht leicht. Ferner ergaben sich bei der Weiterverarbeitung oftmals Schwierigkeiten, wenn

die Mischung aus keramischem Anteil und Bindemittel nicht homogen war. Auch der nicht unbeträchtliche Rückstand in den Mischaggregaten, der zu Verlusten führte, war unangenehm. Darüber hinaus war es erforderlich, das Granulat nach der Herstellung in einem gesonderten Arbeitsgang zu trocknen, um die bei der Granulierung eingesetzte Flüssigkeit zu entfernen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Granulaten keramischer Kernbrennstoffe durch Mischen von Kernbrennstoffpulver mit einer Flüssigkeit und Verarbeiten der dabei erhaltenen Mischung zu einem getrockneten und klassierten Granulat mit engem Korngrößenspektrum anzugeben, das die angeführten Nachteile wenigstens teilweise vermeidet, das einfacher durchzuführen ist und ferner noch den technischen Effekt mit einer geringeren Anzahl von Verarbeitungsstufen erreicht.

Diese Aufgabe wurde gemäß Erfindung dadurch gelöst, daß man das Kernbrennstoffpulver in einer Lösung eines Bindemittels in einem nichtwässerigen Lösungsmittel mit möglichst geringem Wasserstoffgehalt aufschlämmt und die dabei erhaltene Schlämme in an sich bekannter Weise sprühtrocknet, wobei man in einem Arbeitsgang ein trockenes Granulat mit einer Korngrößenverteilung erhält, die eine Nachklassierung erübrigt.

Bevorzugt arbeitet man so, daß man als nichtwässriges Lösungsmittel chlorierte Kohlenwasserstoffe anwendet.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung arbeitet man so, daß man bei einem Kernbrennstoffpulver, das Urandioxid enthält oder daraus besteht, als Bindemittel Polybutylmethacrylat in Dibutylphthalat und als Lösungsmittel Trichloräthylen verwendet.

Eine Mischung von Polybutylmethacrylat in Dibutylphthalat ist unter der Bezeichnung »Cranko« bekannt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß man ein Kernbrennstoffpulver verwendet, das Plutoniumdioxid enthält.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielten Vorteile sind folgende:

Durch die erfindungsgemäß getroffene Lösungsmittelauswahl und die erfindungsgemäß vorgeschlagene Anwendung der Lösungsmittel in größeren als den zum Lösen der Bindemittel erforderlichen Mengen erhält man Kernbrennstoff-Flüssigkeitsgemische, die im Gegensatz zu den nach dem Stande der Technik verwendeten wässerigen Pasten durch Sprühtrocknung granuliert werden können.

Die Verdampfungswärme der erfindungsgemäß verwendeten Lösungsmittel ist erheblich geringer als diejenige von Wasser, so daß bei dem Anmeldeverfahren eine erhebliche Wärmeenergieeinsparung erzielt wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten Lösungsmittel sind ferner wegen ihres geringen Wasserstoffgehaltes sehr viel schwächere Neutronenmoderatoren als Wasser, so daß auf Grund der Verwendung eben dieser Lösungsmittel die konstruktive Ausgestaltung und Auslegung von Anlagen zur Durchführung des Verfahrens hinsichtlich einer verfahrenstechnisch optimalen Größe sehr viel weniger engen Beschränkungen mit Rücksicht auf die Überschreitung der kritischen Kernbrennstoffkonzentration bzw. -masse unterliegt, als dies bei der Verwendung von Wasser, der bisher zum Anteigen der Kernbrennstoffpulver üblichen Flüssigkeit, der Fall wäre, ein Gesichtspunkt, der bei der Anwendung der

nach dem Stande der Technik üblichen Granulierverfahren weitaus weniger bedeutsam ist, als beim Granulieren durch Sprühtrocknen.

Durch die Anwendung der Sprühtrockentechnik zum Granulieren entfällt die Notwendigkeit, das Granulat anschließend in einem eigenen Arbeitsgang zu trocknen, was bei den bisher bekannten Verfahren erforderlichlich war.

Bei der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Granulierung durch Sprühtrocknung erhält man ein Granulat, dessen Korngröße so einheitlich ist, daß das Granulat im Gegensatz zu den nach den bekannten Verfahren hergestellten Kernbrennstoffgranulaten nicht mehr nachklassiert zu werden braucht, womit ein weiterer Arbeitsgang eingespart wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kernbrennstoffgranulate liefern beim nachfolgenden Verpressen und Sintern Kernbrennstoffformkörper, die bezüglich der Reproduzierbarkeit der Abmessungen nach dem Sintern und der Oberflächengüte aus nach bekannten Granulierverfahren erhaltenen Kernbrennstoffgranulaten hergestellten Kernbrennstoffformkörpern überlegen sind, so daß sie im Gegensatz zu Kernbrennstoffformkörpern aus nach bekannten Verfahren hergestellten Kernbrennstoffgranulaten nicht durch Schleifen nachbearbeitet zu werden brauchen, um sie auf die gewünschten Abmessungen zu bringen.

Nachfolgend wird ein Beispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Granulaten von Urandioxidpulver unter Bezug auf die Zeichnung gegeben, wobei diese eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Aapparatur zeigt.

Ein in einer Kugelmühle gemahlenes oder feinstgemahlenes Urandioxidpulver wird in einen Einfülltrichter eingegeben, der das Pulver über das Ventil 2 in einen Mischkessel 3, der mit einem kraftgetriebenen Rührwerk 4 ausgestattet ist, durch Fallspeisung zuführt. Ein weiterer Mischkessel 5 mit einem kraftgetriebenen Rührwerk 6 wird aus einem Bindemittelvorratsbehälter 7 über ein Ventil 8 und einem Lösungsmittelvorratsbehälter 9 über ein Ventil 10 beschickt, wobei dem Bindemittelvorratsbehälter 7 durch die Pumpe 11 und dem Lösungsmittelvorratsbehälter 9 durch eine Pumpe 12 jeweils Bindemittel bzw. Lösungsmittel zugeführt wird. Das Bindemittel, bestehend aus Polybutylmethacrylat in Dibutylphthalat und Trichloräthylen bzw. das Trichloräthylenlösungsmittel werden vom Bindemittelvorratsbehälter 7 und Lösungsmittelvorratsbehälter 9 jeweils in den Mischkessel 5 geführt und dort mit dem Rührwerk 6 zu einer Flüssigkeit gemischt, die Trichloräthylen im Überschuß über die als Lösungsmittel erforderliche Menge hinaus enthält. Eine geeignete Menge dieser so erhaltenen Flüssigkeit wird dann durch Fallspeisung dem Mischkessel 3, der mit dem Mischkessel 5 über ein Ventil 13 in Verbindung steht, zugeführt und dort mittels des Rührwerks 4 mit einer geeigneten Menge Urandioxidpulver vom Einfülltrichter 1 gemischt. Der Mischkessel 3 enthält noch eine Eintauchpumpe 14, welche die durch Mischen von Urandioxidpulver und überschüssigem Trichloräthylen enthaltende Bindemittelflüssigkeit erhaltene Schlämme in einen Vorratsbehälter 15 pumpt, der zur Verhinderung des Absitzens des Urandioxidpulvers mit einem Rührwerk 16 ausgestattet ist. Eine Eintauchpumpe 17 dient zum kontinuierlichen Überführen der Schlämme aus dem Vorratsbehälter 15 zu einem höher angeordneten Aufgabebehälter 18, von wo die Schlämme durch Fallspeisung über ein Ventil 19 zu dem Schlämmeinlaß eines

Sprühtrockners 20 fließt.

Der Sprühtrockner 20 hat eine angetriebene, rotierende Scheibe 21, auf welche die zugeführte Schlämme in Tropfen von geeigneter Größe aufgebracht wird. Der Sprühtrockner besitzt ferner einen Heißlufteinlaß, durch den vorher durch ein Filter 22 filtrierte und einen Dampfmantelerhitzer 23, mit oder ohne ein elektrisch erhitztes Aufladegerät 24, erhitzte Luft durch ein Abzugsgebläse 25 eingesaugt wird, welches mit einem Auslaß 26 am Boden des Sprühtrockners 20 über einen Zyklon 27, Beutelfilter 28 und Absolut-Filter 29 verbunden ist, wobei diese Anordnung sicherstellt, daß das gesamte feste Material aus der Gasphase, welche aus Luft und verdampftem Lösungsmittel besteht, entfernt wird, wobei die Gasphase einem herkömmlichen Extraktionssystem oder einer Lösungsmittel-Rückgewinnungsanlage zugeführt wird. Die das Pulver sammelnden Behälter 30, 31 und 32 sind mit dem Sprühtrocknerauslaß 26, dem Zyklon 27 und dem Beutelfilter 28, jeweils durch Rotaryventile 33, 34 bzw. 35 verbunden. Ferner sind Umschalt- oder Wechselventile 36, 37 bzw. 38 vorgesehen. Versuche haben ergeben, daß die Produktentfernung aus dem Luftstrom auch ohne Zyklon möglich ist; diese Möglichkeit wird in der Zeichnung durch die punktierte Linie 39, die den Sprühtrockner 26 unmittelbar mit dem Beutelfilter 28 verbindet, angedeutet.

An Stelle des Sprühtrockners mit rotierender Scheibe kann auch ein solcher mit einer Feinstzerstäubung mittels einer Düse (entweder aufwärts oder abwärts sprühend) verwendet werden, wobei die einzelnen Anlagenteile der Anlage auch in anderer Weise, als in der Zeichnung erläutert, angeordnet sein können, ausgenommen der bekannte, für die Zuführung der Schlämme zu der Düse notwendige Teil.

Eine brauchbare Zusatzvorrichtung in jedem verwendeten Sprühtrockner-Typ ist ein Luftrechen, der dazu dient, die Entfernung des an der Wand des Sprühtrocknerkessels anhaftenden Produktes zu unterstützen (anhaftendes Produkt fällt beim Austrocknen weitgehend von der Wandung ab). Der Luftrechen besteht aus einem perforierten Rohr 40, das, wie in der Zeichnung durch die strichlierten Linien angedeutet ist, entsprechend der Wandung des Sprühtrockners gebogen ist, wobei das Rohr 40 in der Weise beweglich ist, daß sein Weg der Wandung des Sprühtrockners folgt und die Perforierungen des Rohres 40 so angebracht sind, daß sie einen abwärts gerichteten Luftstrom, welcher erhitzt sein und über das untere Ende des Rohres 40 zugeführt werden kann, auf die Wandung des Sprühtrockners lenken. Die durch das Rohr 40 zugeführte Luft verläßt den Sprühtrockner mit dem Produktstrom.

Typische Mengen und Arbeitsbedingungen in einer Prototyp-Anlage können z. B. folgende sein:

Ein 50-kg-Ansatz von Urandioxidpulver, 3,7 kg Bindemittel (bestehend aus 1,32 kg Polybutylmethacrylat und 0,18 kg Dibutylphthalat in 2,25 kg Trichloräthylen) wird aus dem Bindemittelvorratsbehälter 7 in den Mischkessel 5 überführt, und 46 kg (32 l) Trichloräthylen werden aus dem Lösungsmittelvorratsbehälter 9 in den Mischkessel 5 transportiert, wobei die beiden Flüssigkeiten mit dem Rührwerk 6 gemischt werden. 50 kg Urandioxidpulver vom Einfülltrichter 1 werden in den Mischkessel 3 eingebracht und die gemischten Flüssigkeiten vom Mischkessel 5 zugegeben, wobei durch das Rührwerk 4 eine Schlämme hergestellt wird, welche zu dem Vorratsbehälter 15 überführt und durch das Rührwerk 16 in Bereitschaft für eine Weiterleitung, soweit

erforderlich, in den Aufgabebehälter 18 gehalten wird.

Die Prototyp-Sprühtrocknungsvorrichtung hat einen Hohlkörper von 2,44 m Durchmesser und 3,66 m Höhe und wird zu Beginn durch Einblasen von Luft mit einer Temperatur von ungefähr 250° C auf Arbeitstemperatur gebracht. Zur Erhitzung der Luft dient der Dampf-mantelerhitzer 23, mit oder ohne Aufladegerät 24. Die Heißluft wird mittels des Abzugsgebläses 25 durch den Sprühtrockner 20, den Zyklon 27 (falls vorgesehen), den Beutelfilter 28 und den Absolut-Filter 29 geleitet. Die Urandioxid/Bindemittel/Trichloräthylen-Schlämme wird dann in einer Menge von ungefähr 50 kg Urandioxid pro Stunde vom Aufgabebehälter 18 der Scheibe 21 (oder dem Düsenzerstäuber, wenn ein mit einem solchen versehener Sprühtrockner verwendet wird) zugeführt. Ungefähr 80% des so erhaltenen, getrockneten Granulats werden in dem Sammelbehälter 30 beim Sprühtrocknerauslaß gesammelt, ungefähr 15% im Sammelbehälter 31 beim Zyklon und die verbleibenden 5% im Sammelbehälter 32 des Beutelfilters. Typische Versuche ohne Zyklon 27 und etwas höheren Granulatgrößen ergaben im Durchschnitt 90% Granulat im Sammelbehälter 30 und 10% Granulat im Sammelbehälter 32. Irgendwelches restliches Urandioxid wird als Feinstaub im Absolut-Filter 29 zurückgehalten. Das Trichloräthylen wird durch die heiße Luft vollkommen verdampft, und das Bindemittel ist in dem Granulat homogen enthalten.

Die Verwendung eines nichtwässrigen Lösungsmittels mit einem niedrigen Wasserstoffgehalt, wie Trichloräthylen, in einem Überschuß gegenüber der erforderlichen Menge zur Lösung des Bindemittels ist aus zwei hauptsächlichen Gründen wichtig. Für die Verwendung von Kernbrennstoffen wird eine Anreicherung des Urandioxidpulvers an U₂₃₅ (z. B. auf 5%) angestrebt, und der kritische Wert kann dort ein Problem sein, wo die Materialkonzentration von Mengen, die für eine Serienherstellung geeignet sind, betroffen werden. Wenn Wasser für die Herstellung der Schlämme des Urandioxids verwendet würde, wären die zulässigen

Konzentrationen sehr niedrig, was wiederum die Anlagengröße stark verkleinern und zu einem unwirtschaftlichen Verfahren führen würde. Da Trichloräthylen wegen seines geringeren Wasserstoffgehaltes ein viel schwächer wirksamer Neutronenmoderator als Wasser ist, wird die Beschränkung der Anlagengröße beträchtlich vermindert. Die Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel mit einem Wasserstoffgehalt von Null, wie Tetrachlorkohlenstoff, wird gleichfalls in Betracht gezogen. Tatsächlich sind Verbindungen der Klasse der chlorierten Kohlenwasserstoffe als nichtwässrige Lösungsmittel für die Zwecke der Erfindung hervorragend geeignet.

Die bereits obenerwähnte Tatsache, daß die erfindungsgemäß verwendeten nichtwässrigen Lösungsmittel im allgemeinen niedrigere Verdampfungswärmen und Siedepunkte als Wasser besitzen, ermöglicht es, im Vergleich zu der Granulatgröße, die von mit Wasser aufgeschlämmtem Urandioxid erhalten wird, größere Granulatteilchen von sprühgetrocknetem Urandioxid in einem Sprühtrockner von vorgegebener Größe herzustellen. Im Falle von Trichloräthylen als nichtwässrigem Lösungsmittel beträgt dessen Verdampfungswärme 57,3 Kalorien/g bei 15°C im Vergleich zu 530,55 Kalorien/g bei 15°C für Wasser, und sein Siedepunkt ist 87,2°C im Vergleich zu 100°C für Wasser. Beispielsweise können Urandioxid-Granulatteilchen unter Verwendung von Trichloräthylen als Aufschlammmedium bis zu 250 Mikron erhalten werden. Allgemein wurde gefunden, daß man größere Urandioxid-Granulatteilchen (im Vergleich zur Verwendung eines Sprühtrockners mit rotierender Scheibe) durch Verwendung eines Sprühtrockners mit einem Düsenfeinzerstäuber, der mit einem nach oben gerichteten Sprühstrahl arbeitet, der in Kontakt mit der Heißluft vom Einlaß am Kopf des Sprühtrockners steht und abwärts durch das Abzugssystem gerichtet wird, welches mit dem Bodenauslaß des Sprühtrockners in Verbindung steht, herstellen kann.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

