

⑤

Int. Cl. 2:

G 21 C 3/42

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 59 445 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 59 445

⑫

Aktenzeichen: P 24 59 445.4-33

⑬

Anmeldetag: 16. 12. 74

⑭

Offenlegungstag: 8. 7. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

—

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- und  
Brutstoffpartikeln

⑦①

Anmelder: HOBEG Hochtemperaturreaktor-Brennelement GmbH, 6450 Hanau

⑦②

Erfinder: Huschka, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 6450 Hanau;  
Kadner, Martin, Dipl.-Chem., 6457 Maintal

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 24 59 445 A1

## Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Brenn- und Brutstoffpartikeln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von uniformen, kugelförmigen Brenn- und/oder Brutstoffpartikeln mit hohem Durchsatz durch Vergiessen von Uran und/oder Thorium enthaltenden Lösungen aus einer in Vibrationen versetzten Düse in ein ammoniakalisches Fällbad mit anschliessendem Trocknen und Sintern der gebildeten und verfestigten Tropfen.

Alle Brennelemente für Hochtemperaturreaktoren enthalten den Brenn- und Brutstoff in Form von beschichteten Partikeln. Diese beschichteten Partikeln bestehen aus uniformen, kugelförmigen Teilchen der Oxide oder Karbide von Uran und/oder Thorium, die zur Zurückhaltung der Spaltprodukte mit Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff und Siliziumkarbid umhüllt sind. Zur Zeit sind im wesentlichen folgende Teilchensorten von Bedeutung: Uranoxid ( $UO_2$ ), Urancarbid ( $UC_2$ ), Thoriumoxid ( $ThO_2$ ) und Uran-Thoriumoxid-Mischkristall  $(U, Th)O_2$ . Die Durchmesser der Teilchen liegen je nach Anforderung etwa zwischen 200 und 600  $\mu m$ , die Dichte soll so hoch wie möglich sein.

Im weiteren Verlauf der Brennelementherstellung werden diese Brenn- und Brutstoffkerne mit Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff und Siliziumkarbid versehen, die der Rückhaltung von Spaltprodukten beim Reaktorbetrieb dienen. Dabei müssen von diesen Schichten die im Teilcheninneren auftretenden Spalt-

gasdrücke, die durch Neutronenstrahlung gebildeten Spannungen und die Temperaturwechselspannungen aufgefangen werden. Das ist am besten möglich, wenn diese Schichten exakte Kugelschalen sind. Aus diesem Grunde werden an die Kugelform der Teilchen extreme Anforderungen gestellt; vor allem dürfen keine Spitzen, wie bei einem Tropfen, keine Einziehungen oder Abflachungen auftreten.

Zur Herstellung solcher Teilchen wurden sowohl Granulationsverfahren eingesetzt als auch sogenannte nasse Verfahren entwickelt. Den letzteren wird aus verschiedenen Gründen der Vorzug gegeben. Diesen nassen Verfahren zur Herstellung von Brenn- und Brutstoffpartikeln aus Uran- und Thoriumoxid ist ein Grundgedanke gemeinsam. Es wird eine Lösung oder ein Sol hergestellt, die Uran und/oder Thorium enthalten. Aus diesen Lösungen werden kugelförmige Tropfen gebildet, die unter Beibehaltung der Kugelform verfestigt werden müssen. Die Verfestigung erfolgt entweder durch Wasserentzug aus den Tropfen, wie beim Sol-Gel-Verfahren (US-PS 3 290 122), durch Reaktion von polymeren Lösungszusätzen mit einem alkalischen Medium (DT-PS 1 212 841) oder durch ammoniakalische Fällung im Tropfen (DT-AS 1 542 346). Zur Tropfenbildung wurden bisher im wesentlichen zwei Wege eingeschlagen. Die einfachste Methode ist es, die Lösung aus einer Kapillare austreten und den Tropfen an der Spitze der Kapillare abreißen zu lassen. Der Tropfen fällt in eine alkalische Lösung, in der die Verfestigung erfolgt (DT-AS 1 671 051). Die Ausströmgeschwindigkeit der Lösung aus der Kapillaren und die Geschwindigkeit der Tropfenbildung ist bei dieser Methode allerdings sehr klein. Nach einer anderen Methode lässt man den Lösungsstrahl aus einer Düse direkt in eine flüssige Phase eintreten, mit der keine Mischbarkeit der Lösung besteht und in der der Lösungsstrahl aufgrund der Oberflächenspannung in einzelne Tropfen aufreißt. So tritt z.B. bei einem Sol-Gel-Verfahren die wässrige Lösung in Äthyl-

hexanol (US-PS 3 290 122), bei einem anderen Verfahren in Paraffinöl ein (DT-AS 1 960 289). Doch auch bei dieser Methode kommt man aufgrund der schwer zu beherrschenden Strömungsverhältnisse von Flüssigkeit in Flüssigkeit nur zu einer kleinen Zahl von Tropfen bzw. Teilchen pro Zeiteinheit.

Durch die Zahl der Tropfen pro Zeiteinheit ist der Durchsatz für ein bestimmtes Verfahren gegeben, der für eine technische Produktion aus Wirtschaftlichkeitsgründen möglichst gross sein muss. Nimmt man für die genannten Gießmethoden die Zahl der Tropfen pro Sekunde etwa in der Grössenordnung von 10 an, dann kann man von  $(U, Th)O_2$ -Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 400  $\mu m$  und einem mittleren Teilchengewicht von etwa 0,3 mg pro Stunde und Düse etwa 11 g Partikeln herstellen. Bei Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 200  $\mu m$  kommt man nur zu einem Durchsatz von etwa 1,5 g Partikeln pro Stunde und Düse. Ein Verfahren mit solch geringen Durchsätzen ist für eine Produktion nicht geeignet. Man hat daher versucht, durch Einsatz einer grossen Zahl von Düsen und durch verschiedene Düsenkonstruktionen den Durchsatz zu vergrössern, konnte aber durch Erhöhung der Störanfälligkeit und Verringerung der Ausbeute wegen Verbreiterung des Partikelspektrums die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kaum verbessern.

Der nach einem Gießverfahren mögliche Durchsatz wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$Q = K \cdot \frac{\gamma \cdot \rho_p}{C_{Lsg}} \cdot d_p^3$$

in der Q die Durchflussmenge,  $\gamma$  die Zahl der pro Sekunde gebildeten Teilchen,  $\rho_p$  und  $d_p$  deren Dichte und Durchmesser und  $C_{Lsg}$  die Konzentration der Gieblösung an Uran und Thorium bedeutet. K ist eine Konstante.

Geht man von einer vorgegebenen Gießlösung und einem vorgegebenen Endprodukt aus, dann wird  $C_{Lsg}$ ,  $d_p \int p$  ebenfalls konstant, und man sieht, dass bei einer Erhöhung des Durchsatzes mit steigendem  $Q$  auch  $\gamma$  grösser werden muss. Diese Überlegung konnte bisher nicht realisiert werden, weil der aus einer Düse unter Druck austretende Strahl in der Gasphase (Luft oder Inertgas) teils zersprüht, teils sich in ungleich grosse Tropfen aufteilte, die sich an der Oberfläche der zur Verfestigung vorgelegten alkalischen Lösung deformierten oder in Flocken umwandelten. Durch eine Verbesserung der Düsenformen und Schwingensysteme konnte das Zersprühen des Strahles in der Gasphase verhindert und die Bildung einer grossen Zahl gleich grosser Tropfen pro Sekunde erreicht werden. Die Stabilisierung der exakten Kugelform war jedoch bisher eine Schwierigkeit, die den Einsatz der nassen Verfahren zur Herstellung von Brenn- und Brutstoffen für eine Produktion praktisch unmöglich machte; denn die zunächst gebildeten Kugeln werden entweder beim weiteren freien Fall in der Gasatmosphäre oder beim Auftreffen auf die Oberfläche der alkalischen Lösung wieder deformiert. Versucht man, die Tropfen in einer Ammoniakgasstrecke zu bilden und fallen zu lassen, so erhält man Schwierigkeiten durch Verstopfen der Düse, oder man erhält durch zu frühe Verfestigung keine exakten Kugelformen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von uniformen, kugelförmigen Brenn- und/oder Brutstoffpartikeln aus Uran und/oder Thorium enthaltenden Lösungen zu finden, bei dem ein hoher Durchsatz von mindestens 3 000 Tropfen pro Minute erreicht und die Deformierung der zunächst gebildeten exakt kugelförmigen Tropfen aus Uran und/oder Thorium enthaltenden Lösungen sowohl beim Fall durch die Gasphase als auch beim Aufschlagen auf die Oberfläche der alkalischen Ammoniaklösung ausgeschlossen wird.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die aus einer oder mehreren Düsen ausfliessenden Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung zuerst eine ammoniakgasfreie Fallstrecke durchlaufen, die so bemessen ist, dass die Tropfen in ihr gerade ihre kugelförmige Gestalt angenommen haben und anschliessend eine von Ammoniakgas durchströmte Fallstrecke durchlaufen, wobei das Ammoniakgas mittels eines oder mehrerer Einleitungsrohre so in diese Fallstrecke eingeleitet wird, dass neben einer der Tropfenfallrichtung entgegengesetzten Ammoniakgasströmung auch eine horizontale Querströmung des Ammoniakgases durch die Tropfenzwischenräume gewährleistet ist und diese Fallstrecke so bemessen ist, dass die kugelförmigen Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung ausreichend aushärten.

Entgegen der allgemeinen Erwartungen, dass bei den kurzen Verweilzeiten der Tropfen von weniger als 0,5 Sekunden, in der Ammoniakgasstrecke kein Einfluss auf die Tropfenform zu erwarten sei, wurde erfindungsgemäss gefunden, dass diese kurze Zeit in konzentriertem, gasförmigem Ammoniak genügt, um die Kugelform durch chemische Reaktion zu stabilisieren und eine Verformung der sphärischen Teilchen beim Auftreffen auf die Lösungsoberfläche vollständig auszuschliessen. Dadurch können die nassen Verfahren zur Herstellung von Brenn- und Brutstoffpartikeln in Verbindung mit Düsen und Schwingsystemen, die geeignet sind, grosse Tropfenzahlen pro Sekunde zu erzeugen, für die Produktion dieser kugelförmigen Teilchen eingesetzt werden. Der Durchsatz pro Stunde und Düse kann von 1,5 g bei 200  $\mu$ m-Partikeln bzw. 11 g bei 400  $\mu$ m-Partikeln bei hohen Frequenzen von 1200 bzw. 200 Hertz beispielsweise auf 180 g bzw. 220 g gesteigert werden. Bei 500  $\mu$ m- $\text{ThO}_2$ -Partikeln ist es sogar möglich, einen Durchsatz von 1 kg pro Stunde und Düse zu erreichen.

Um solche grosse Durchsätze zu erzielen, muss ein oszillierender Flüssigkeitsstrahl erzeugt werden, der aufgrund seiner harmonischen Schwingung in eine sehr grosse Zahl uniformer Tropfen pro Sekunde zerfällt. Diese diskreten Tropfen oszillieren beim Durchfallen der ammoniakgasfreien Fallstrecke (Luft oder Intergas) noch Bruchteile von Sekunden, wie mittels Stroboskoplampe nachgewiesen werden kann, bis sie Kugelform annehmen. Wenn man diese Fallstrecke über diesen Punkt hinaus verlängert, wird der sphärische Tropfen durch die Einwirkung von Reibungswiderständen zum stromlinienförmigen Tropfen deformiert. Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt daher darin, dass die fallenden Tropfen gerade in dem Zeitpunkt, in dem sie ihre Kugelgestalt erreicht haben, durch Berührung mit Ammoniakgas fixiert werden, so dass eine Verformung nicht mehr möglich ist, und dass die weitere Fallstrecke im Ammoniakgas so gewählt wird, dass eine ausreichende Verfestigung erzielt wird, die eine Deformation der sphärischen Teilchen beim Auftreffen auf die Oberfläche der Ammoniaklösung verhindert. Dieser kritische Punkt zwischen ammoniakgasfreier und ammoniakgashaltiger Fallstrecke kann stroboskopisch bestimmt und eingeregelt werden.

Das blosse Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung zur Aufrechterhaltung der  $\text{NH}_3$ -Konzentration in der Lösung (DT-AS 1 235 279) ist nicht geeignet, die Kugelform von fallenden Tropfen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 2,5 mm zu stabilisieren, weil auf diese Weise nicht genügend Ammoniakgas zur Verfügung stehe. Es wurde vielmehr erfindungsgemäss gefunden, dass der Ammoniakgas-Gegenstrom so stark sein und so geführt werden muss, dass alle fallenden Teilchen ständig mit Ammoniakgas umspült werden. Da der Teilchenstrom Luft oder Inertgas mitreisst, muss durch geeignete Strömungsbedingungen ständig frisches Ammoniakgas vorzugsweise zwischen die einzelnen Tropfen geführt werden,

deren Abstand je nach Teilchenfolge höchstens wenige Millimeter beträgt. Da bei Erhöhung des Durchsatzes die Tropfenzahl pro Minute grösser und der Abstand zwischen den Tropfen dadurch kleiner wird, muss das Ammoniakgas so geführt werden, dass es in ausreichender Menge zwischen den einzelnen Tropfen zugegen ist.

Dazu ist es erforderlich, dass neben der aufsteigenden Ammoniakgasströmung entgegen der Tropfenfallrichtung vor allem auch eine horizontale Querströmung durch die Tropfenzwischenräume gewährleistet wird. Diese Strömungen werden insbesondere durch Einblasen von Ammoniakgas in das Fallrohr mittels Düsen oder dünnen Einleitungsrohren erzeugt, die mit feinen Bohrungen von wenigen Millimetern Durchmesser versehen sind. Wichtig ist dabei, dass auch eine Radialströmung über die gesamte ammoniakgashaltige Fallrohrlänge wirksam ist. Geeignete Ammoniakgasströmungen können auch mit Hilfe von Düsenkränzen oder ringförmig angeordneten, mit feinen Bohrungen versehenen Rohren erzeugt werden.

Als vorteilhaft hat sich eine einfache Vorrichtung erwiesen, wie sie in der Abbildung schematisch dargestellt ist. Sie besteht aus einem Fallrohr (4), in dem eine Ammoniaklösung auf konstantem Niveau (5) gehalten wird, einem Ammoniakgaseinleitungsrohr (6), dessen Querschnitt gegenüber dem Fallrohr (4) sehr klein ist und einer Absaugvorrichtung (7) am Kopf des Fallrohres (4). Der Ammoniakgasabsaugstützen (7) liegt dem Ammoniakgaseinleitungsrohr (6) diametral gegenüber. Über dem Fallrohr (4) ist die Düse (8) angeordnet, aus der die in Tropfen umzuwandelnde Flüssigkeit ausfließt. Der oszillierende Flüssigkeitsstrahl zerfällt in der Luftfallstrecke (1) in Tropfen (9), welche in der Ammoniakgas-Fallstrecke (2) verfestigt und in der Ammoniaklösung (10) gesammelt werden. Das Ammoniakgas wird durch das Einleitungsrohr (6), das im Abstand (3) von der Ober-



fläche der Ammoniaklösung endet, eingeleitet und am Kopf des Fallrohres (4) über einen Stutzen (7) abgesaugt. Der Abstand (3) wird vorzugsweise so kurz gehalten (etwa 50 bis 150 mm), dass das Ammoniakgas auf die Oberfläche der Ammoniaklösung bläst und eine leichte, kaum wahrnehmbare Wellenbewegung erzeugt, die das Ammoniakgas diffus reflektiert. Es umströmt so die fallenden Tropfen allseitig sowohl von unten nach oben als auch quer zur Fallrichtung und härtet sie aus.

Die erforderliche Turbulenz der Querströmung wird weiterhin verbessert, dass das Gaseinleitungsrohr (6) einen erheblich kleineren Durchmesser hat als das Fallrohr (4), in dem das Ammoniakgas aufwärts strömt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Gasströmungsgeschwindigkeiten im Einleitungsrohr (6) und Fallrohr (4) 100 : 1 bis 200 : 1.

Durch entsprechende Wahl des Abstandes (1) werden die fallenden Tropfen zu dem Zeitpunkt, in dem sie die genaue Kugelgestalt angenommen haben, im Ammoniakgas abgefangen. Dieser Abstand kann stroboskopisch bestimmt und entsprechend eingestellt werden.

Der Abstand (2) im Fallrohr wird so gewählt, dass die kugelförmigen Teilchen ausreichend aushärten können und ihre Kugelgestalt beim Auftreffen auf die Oberfläche der Ammoniaklösung beibehalten.

Die dem Teilchenstrom entgegengerichtete Ammoniakgasströmung im Fallrohr kann in weiten Grenzen variiert werden, jedoch muss sichergestellt sein, dass die Ammoniakgaskonzentration in der Umgebung der Tropfen zur Verfestigung ausreicht. Es wurde gefunden, dass dafür je  $\text{cm}^2$  neu gebildeter Tropfenoberfläche pro Minute eine Ammoniakgasströmungsgeschwindigkeit im Fallrohr zwischen 0,05 und 2  $\text{cm}/\text{min}$  erforderlich ist; die

besten Resultate wurden bei 0,1 bis 1 cm/min erzielt. Der Abstand (1) beträgt je nach Tropfengrösse und -zahl 50 bis 150 mm. Der Abstand (2) hängt ebenfalls von der Tropfengrösse und -zahl, aber auch von der chemischen Zusammensetzung der Giesslösung ab. Bei Verwendung von Lösungen, die mit Ammoniak sehr schnell reagieren (z.B. über Ionenreaktionen), genügt ein Fallweg von etwa 150 bis 300 mm, bei Solen, Emulsionen oder Suspensionen kann der Fallweg wegen der verringerten Reaktionsgeschwindigkeit, z.B. über elektrische Umladung oder Diffusion, auch einen bis mehrere Meter betragen.

Im Fallrohr (4) können auch mehrere Düsen (8) parallel nebeneinander angeordnet werden. Solange diese Düsen genügend weit voneinander angeordnet sind (5 bis 10 mm), dass sich ihre Teilchenströme nicht gegenseitig beeinflussen, ist der angegebene Wert der Ammoniakgasgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der gebildeten Tropfenoberfläche pro Minute unabhängig von der Anzahl der eingesetzten Düsen.

Als Giesslösungen können bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Partikelherstellung in bekannter Weise echte Lösungen, Emulsionen oder Sole verwendet werden. Falls karbidische Partikeln erzeugt werden sollen, müssen Russ oder andere feindisperse Kohlenstoffpulver in Suspension in der Giesslösung enthalten sein. Auch können der Giesslösung eine oder mehrere organische Substanzen zugemischt werden, die als Füller, Binder und Tropfen-Stabilisator dienen.

In den folgenden vier Beispielen ist die erfindungsgemässe Herstellung von drei Teilchensorten näher beschrieben:

Beispiel 1:

1 l einer wässrigen Lösung, die 120 g Thorium als Thoriumnitrat und 40 g Polyvinylalkohol (PVA) enthielt, wurde durch eine Düse vom Durchmesser 1,2 mm gedrückt. Durch Einwirkung eines Oszillators auf die Flüssigkeit quer zur Strömungsrichtung wandelte sich der auslaufende Strahl infolge erzwungener harmonischer Schwingungen in der Luftfallstrecke (1) in diskrete, uniforme Tropfen um. Die Tropfen wurden, nachdem sie nach 120 mm Fallweg gerade Kugelform angenommen hatten, in der Fallstrecke (2) mit Ammoniakgas abgefangen und nach weiteren 220 mm Fallweg in Ammoniaklösung als sphärische Teilchen gesammelt. Der Abstand (3) des Ammoniakgaseinleitungsrohres zur Ammoniakoberfläche betrug 100 mm und das Verhältnis der Ammoniakgasströmungsgeschwindigkeiten im Einleitungsrohr (6) und Fallrohr (4) 100 : 1.

Der Durchfluss betrug  $53,8 \text{ cm}^3$  Giesslösung pro Minute, dabei wurden pro Minute 5 936 uniforme Tropfen mit einer Gesamtoberfläche von  $1 255 \text{ cm}^2$  erzeugt. Die Ammoniakgasströmungsgeschwindigkeit im Fallrohr (4) betrug  $318 \text{ cm/min}$ , entsprechend  $0,25 \text{ cm}^2/\text{min}$  pro  $1 \text{ cm}^2/\text{min}$  neu gebildeter Tropfenoberfläche.

Die sphärischen Teilchen wurden gewaschen, getrocknet und durch thermische Behandlung zu  $\text{ThO}_2$ -Kügelchen gesintert. Aus der Thorium-Konzentration der Giesslösung, dem Durchfluss und der Teilchenzahl pro Minute berechnet sich der zu erwartende  $\text{ThO}_2$ -Kerndurchmesser bei 100 % theoretischer Dichte zu  $616 \text{ }\mu\text{m}$  und das Gewicht pro Teilchen zu  $1,223 \text{ mg}$ . Die entsprechenden Messwerte stimmten mit den berechneten Werten gut überein:

	<u>gemessen</u>	<u>berechnet</u>
Eingestellte Durchflussmenge ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	53,8	-
Th-Gehalt der Flüssigkeit (g/l)	120	-
Tropfenzahl/min	5936	6000
$\text{ThO}_2$ -Kerndichte (% th. Dichte)	99	100
Mittlerer $\text{ThO}_2$ -Kerndurchmesser ( $\mu\text{m}$ )	617	616
Mittleres $\text{ThO}_2$ -Kerngewicht (mg)	1,215	1,223

In Übereinstimmung mit diesen Messwerten ergab die Siebanalyse eine Ausbeute von 97,2 % im Bereich 595 - 630  $\mu\text{m}$  bzw. von 99,1 % im Bereich 580 - 630  $\mu\text{m}$ ; der Rest bestand aus Über- und Unterkorn.

Es wurde die Kugelform der Teilchen mikroskopisch untersucht und ermittelt, dass das Verhältnis von grösstem zu kleinstem Durchmesser bei 80 % aller Teilchen kleiner als 1,05, bei den restlichen 20 % kleiner als 1,10 war.

#### Beispiel 2:

Eine Lösung mit einem Gehalt von 100 g/l Thorium als Thoriumnitrat, 20 g/l Uran als Uranylнитrat und 40 g/l PVA wurde über 6 Strömungsmesser 6 Düsen vom Durchmesser 0,8 mm zudosiert. Die ausfliessenden 6 Flüssigkeitsstrahlen zerfielen in je 12 000 Tropfen pro Minute, die wie in Beispiel 1 in Ammoniakgas verfestigt, in Ammoniaklösung aufgefangen und dann in  $\text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_2$ -Mischoxid-Kügelchen umgewandelt wurden. Die Luftfallstrecke (1) betrug 130 mm, die Ammoniakgasfallstrecke (2) 160 mm und der Abstand (3) des Ammoniakgaseinleitungsrohres zur Ammoniaklösungsoberfläche 50 mm.

Die Durchflussmenge je Düse wurde auf  $32,0 \pm 0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$  eingeregelt, dies entspricht bei 12000 Tropfen einer Oberfläche

von  $1115 \text{ cm}^2$  pro Minute und Düse an neu gebildeten Tropfen, welche durch den eingestellten Ammoniakgasstrom von  $318 \text{ cm/min}$  im Fallrohr verfestigt wurden. Die Ammoniakgasströmungsgeschwindigkeit je  $1 \text{ cm}^2/\text{min}$  neu gebildeter Tropfenoberfläche pro Düse lag somit bei  $0,29 \text{ cm/min}$ , wobei allerdings sichergestellt sein muss, dass sich die Düsen bzw. Teilchenströme in der Fallstrecke nicht gegenseitig beeinflussen.

Nach vorstehender Gleichung berechnet sich der zu erwartende  $\text{ThO}_2 \cdot \text{UO}_2$ -Kerndurchmesser aus den genannten Werten zu  $411 \pm 3 \text{ } \mu\text{m}$  bei  $100 \%$  der theoretischen Dichte und das Kerngewicht zu  $0,565 \pm 0,008 \text{ mg}$ . Die statistische Auswertung anhand von 300 gesinterten Kernen ergab einen mittleren Durchmesser von  $410 \text{ } \mu\text{m}$  und eine Standardabweichung von  $7,5 \text{ } \mu\text{m}$ . Das  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ -Kerngewicht wurde zu  $0,3594 \text{ mg}$  und die Dichte zu  $9,96 \text{ g/cm}^3$  bestimmt, das sind  $98 \%$  der theoretischen Dichte. Die Ausbeute der Siebfraction  $354 - 425 \text{ } \mu\text{m}$  lag bei  $98,9 \%$ , der Rest von  $1,1 \%$  war Über- und Unterkorn.

Die Teilchen wurden mit Pyrokohlenstoff beschichtet und als Kernbrennstoff eingesetzt.

### Beispiel 3:

Eine wässrige Lösung, die  $180 \text{ g/l}$  Thorium als Thoriumnitrat und  $25 \text{ g/l}$  PVA enthielt, wurde über 5 Strömungsmesser 5 Düsen vom Durchmesser  $1,0 \text{ mm}$  zudosiert. Die 5 ausfliessenden, gleichmässig oszillierenden Flüssigkeitsstrahlen bildeten in Luft je  $24 \text{ 000}$  Tropfen pro Minute, die wie in Beispiel 1 in Ammoniakgas abgefangen und in Ammoniaklösung als sphärische Teilchen gesammelt wurden. Die Luftfallstrecke (1) betrug  $80 \text{ mm}$ , die Ammoniakgasfallstrecke (2)  $150 \text{ mm}$ , der Abstand des Ammoniakgaseinleitungsrohres zur Ammoniakoberfläche (3)  $30 \text{ mm}$  und das Ammoniakgasströmungsverhältnis von Einleitungs- zu Fallrohr

120 : 1. Der Durchfluss je Düse betrug  $76,8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , entsprechend einer Tropfenoberfläche von  $2\,525 \text{ cm}^2/\text{min}$ . Die Ammoniakgasgegenströmung wurde auf  $255 \text{ cm}/\text{min}$  eingestellt, daraus resultierte eine Ammoniakgasströmungsgeschwindigkeit von  $0,1 \text{ cm}/\text{min}$  je  $\text{cm}^2/\text{min}$  neu gebildeter Tropfenoberfläche pro Düse.

Die Teilchen wurden gewaschen, getrocknet und zu  $\text{ThO}_2$ -Kügelchen gesintert. Der Durchsatz betrug  $943 \text{ g ThO}_2$  pro Stunde und Düse. Nach vorstehender Gleichung wurde der Durchmesser der Sinterkerne zu  $500 \text{ }\mu\text{m}$  bei  $100 \%$  theoretischer Dichte berechnet. Anhand der statistischen Auswertung von  $1\,507$  Teilchen wurde der mittlere Durchmesser zu  $503 \text{ }\mu\text{m}$  bei  $14 \text{ }\mu\text{m}$  Standardabweichung bestimmt, die gemessene Dichte lag bei  $99,5 \%$  der theoretisch möglichen. Bei mehr als  $98 \%$  der Teilchen war das Verhältnis von grösstem zu kleinstem Durchmesser kleiner als  $1,1$ .

#### Beispiel 4:

Eine wässrige Suspension, die  $120 \text{ g}/\text{l}$  Uran als Uranylнитrat,  $20 \text{ g}/\text{l}$  PVA,  $180 \text{ g}/\text{l}$  Harnstoff und  $24 \text{ g}/\text{l}$  Russ enthielt, wurde über 2 Strömungsmesser je einer Düse vom Durchmesser  $0,25 \text{ mm}$  zudosiert. Ähnlich wie in Beispiel 1 wandelten sich die beiden oszillierenden Flüssigkeitsstrahlen in Luft in uniforme Tropfen um, die in Ammoniakgas abgefangen wurden und sich soweit verfestigten, dass sie in Ammoniaklösung gesammelt werden konnten. Die Luftfallstrecke (1) betrug  $80 \text{ mm}$ , die Ammoniakgasfallstrecke (2)  $280 \text{ mm}$ , der Abstand des Ammoniakgaseinleitungsrohres zur Ammoniakoberfläche (3)  $150 \text{ mm}$  und das Ammoniakgasströmungsverhältnis von Einleitungs- zu Fallrohr  $120 : 1$ .

Aus jeder Düse flossen pro Minute  $23,0 \text{ cm}^3$  Gießsuspension, die sich in  $72\,000$  Tropfen/min umwandelten und eine Tropfenober-

fläche von  $1635 \text{ cm}^2/\text{min}$  bildeten, für die eine Ammoniakgasgegenströmung von  $255 \text{ cm}/\text{min}$  eingestellt wurde. Umgerechnet ergibt dies eine Ammoniakgasströmungsgeschwindigkeit von  $0,16 \text{ cm}/\text{min}$  für jeden  $\text{cm}^2$  neu gebildeter Tropfenoberfläche pro Minute und Düse. Die sphärischen Teilchen wurden gewaschen, getrocknet und durch thermische Behandlung in  $\text{UC}_2$ -Kerne umgewandelt. Bei der zu erwartenden Dichte von  $10,2 \text{ g}/\text{cm}^3$  (90 % der theoretischen Dichte) sollte der Durchmesser bei  $200 \text{ }\mu\text{m}$  liegen. In Übereinstimmung damit wurde die Kerndichte von  $10,4 \text{ g}/\text{cm}^3$  gemessen und der mittlere Kerndurchmesser anhand einer repräsentativen Probe von 100 Teilchen statistisch zu  $198 \text{ }\mu\text{m}$  mit der Standardabweichung  $7 \text{ }\mu\text{m}$  bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von uniformen, kugelförmigen Brenn- und/oder Brutstoffpartikeln durch Umwandlung eines aus einer oder mehreren Düsen fliessenden, eszillierenden Flüssigkeitsstrahls aus Uran- und/oder Thoriumlösungen in einer Menge von mehr als 3 000 Tropfen pro Minute, wobei diese Tropfen in eine Ammoniaklösung fallen und anschliessend getrocknet und gesintert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung zuerst eine ammoniakgasfreie Fallstrecke durchlaufen, die so bemessen ist, dass die Tropfen in ihr gerade ihre kugelförmige Gestalt angenommen haben, und anschliessend eine von Ammoniakgas durchströmte Fallstrecke durchlaufen, wobei das Ammoniakgas mittels eines oder mehrerer Einleitungsrohre so in diese Fallstrecke eingeleitet wird, dass neben einer der Tropfenfallrichtung entgegengesetzten Ammoniakgasströmung auch eine horizontale Querströmung des Ammoniakgases durch die Tropfenzwischenräume gewährleistet ist, und diese Fallstrecke so bemessen ist, dass die kugelförmigen Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung ausreichend aushärten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ammoniakgasstrom entgegen der Tropfenfallrichtung bei Tropfendurchmesser zwischen 0,5 und 2,5 mm eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,05 bis 2cm/min je cm<sup>2</sup> neu gebildeter Tropfenoberfläche pro Minute und Düse besitzt.

Frankfurt/Main, 9.12.1974

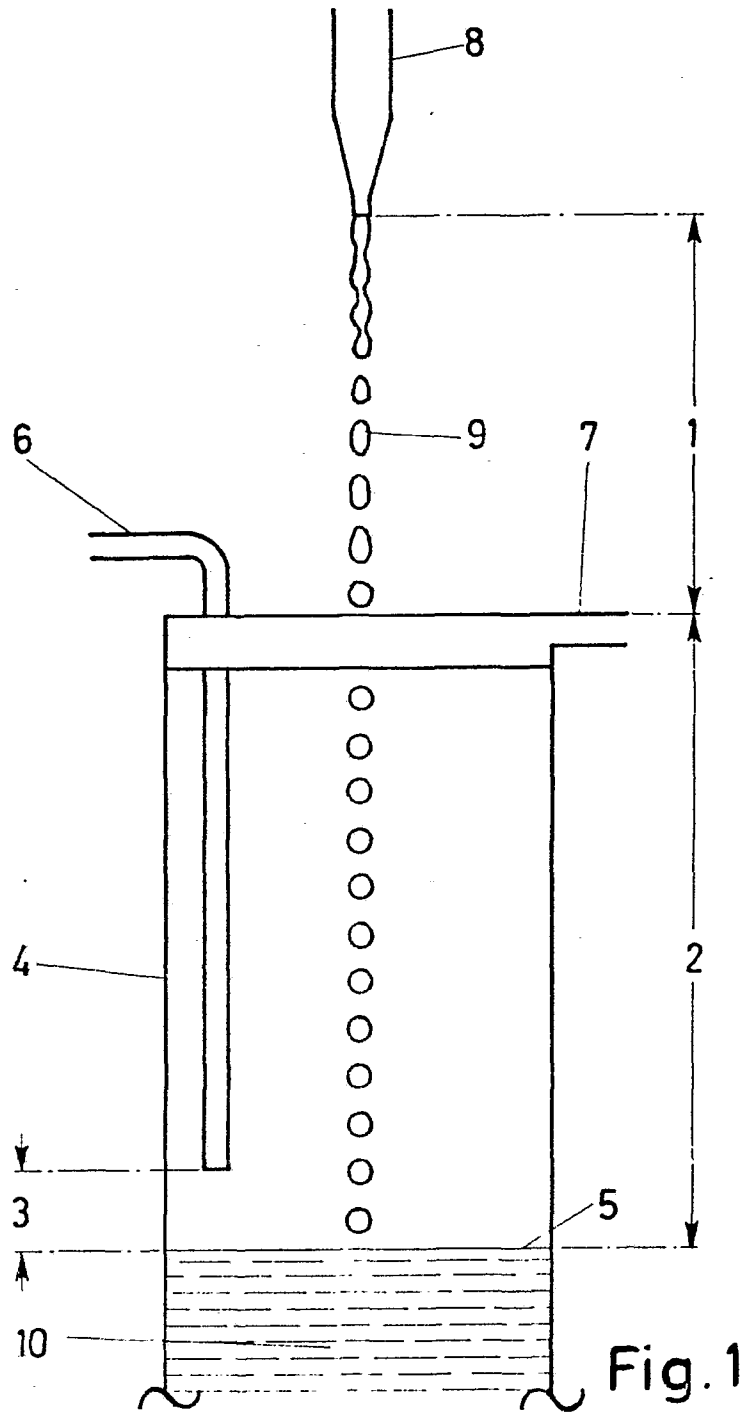
Dr.Br.-Bi

609828/0308



16

Leerseite



G21C 3-42 AT:16.12.1974 OT:08.07.1976