

ADVANCES ON REVERSE STRIKE CO-PRECIPITATION METHOD OF URANIUM-PLUTONIUM MIXED SOLUTIONS.

Menghini, J., Marchi, D., Orosco, E., Greco, L.
Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1427 Buenos Aires, República Argentina

Abstract

The reverse strike coprecipitation of uranium-plutonium mixed solutions, is an alternative way to obtain MOX fuel pellets.

Previous tests, carried out in the Alpha Laboratory, included a stabilization step for transforming 100 % of plutonium into Pu^{+4} . Therefore, the plutonium precipitated as $\text{Pu}(\text{OH})_4$.

In this second step, the stabilization process was suppressed. In this way, besides $\text{Pu}(\text{OH})_4$, a part of the precipitated is composed of a mixed salt: $\text{AD}(\text{U},\text{Pu})$. Then, a homogeneous solid solution is formed in the early steps of the process.

The powders showed higher tap density, better performance during the pressing and lower sinterability than the powders obtained in previous tests.

The advantageous and disadvantageous effects of the stabilization step are analyzed in this paper.

AVANCES EN EL ESTUDIO DEL MÉTODO DE CO-PRECIPITACIÓN INVERSA DE SOLUCIONES MIXTAS DE URANIO Y PLUTONIO

Menghini, J., Marchi, D., Orosco, E., Greco, L.

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1427 Buenos Aires, República Argentina

Resumen

La co-precipitación inversa de soluciones mixtas de uranio y plutonio, es una vía alternativa para la obtención de pastillas combustibles con dichos actínidos.

Las experiencias realizadas previamente en el Laboratorio Alfa con dicho método, incluyeron una etapa de estabilización del 100 % del plutonio contenido en la solución, en la forma de Pu^{+4} . De este modo, el Pu precipita como $\text{Pu}(\text{OH})_4$.

En esta segunda fase, se suprimió dicho acondicionamiento, lo que posibilita que parte del precipitado adquiera la forma mixta $\text{AD}(\text{U}, \text{Pu})$, asegurándose la formación de solución sólida en las etapas tempranas del proceso.

Los polvos mostraron características diferentes a los obtenidos anteriormente: mayor densidad "tap", mejor comportamiento al prensado, pero menor sinterabilidad. Las ventajas e inconvenientes observados son analizados en el presente trabajo.

Introducción

El dominio de una técnica de elaboración implica, necesariamente, el conocimiento acabado de la influencia (en el producto final) de cada una de las etapas que la componen. Así, continuando con los trabajos que se vienen llevando a cabo en la División Tecnología del Plutonio sobre el método de co-precipitación inversa de soluciones mixtas, se decidió encarar el estudio de la influencia de la etapa de acondicionamiento de la solución.

El objetivo de tal ensayo fue doble: por un lado, ver si es posible suprimir una etapa intermedia del proceso como lo es el acondicionamiento; y, por el otro, estudiar como influye en las características del polvo obtenido el estado de valencia del plutonio presente.

En efecto, en experiencias previas¹ se estabilizó el 100 % del plutonio contenido en la solución en la forma de $\text{Pu}(\text{IV})$ utilizando peróxido de hidrógeno. Esto hace que, en teoría, el Pu precipite como $\text{Pu}(\text{OH})_4$. Sin embargo, si en la solución alimentadora existe un porcentaje de plutonio como $\text{Pu}(\text{VI})$, en la forma PuO_2^{+2} , éste precipitará (junto con el U) como una sal mixta conocida como $\text{AD}(\text{U}, \text{Pu})$.

La bibliografía disponible^{2,3,4,5} muestra que, en todos los métodos de co-precipitación ensayados, el Pu presente en la solución de partida es acondicionado a $\text{Pu}(\text{IV})$ o $\text{Pu}(\text{VI})$ según sea al proceso elegido. Es importante pues, disponer de datos

comparativos que permitan evaluar y comprender la necesidad de dicho acondicionamiento en el método elegido.

Experimental

Se prepararon 500 ml de solución conteniendo 30.01 g de Pu y 120.14 g de U, y cuya concentración de ácido nítrico libre fue 1 molar. Así, la proporción de Pu relativa al metal total fue del 20% peso en peso y la concentración total de actínidos en la solución de 300,3 g/l.

La solución (sin tratar con H_2O_2) fue analizada para corroborar su acidez y su contenido de actínidos. Se procedió, posteriormente, a la precipitación, en las mismas condiciones de los ensayos anteriores¹. Es decir: caudal de la solución ≈ 10 ml/min; $4 \leq pH \leq 6$; temperatura del baño termostaticador $\cong 60E$ C.

Una vez vertida y precipitada toda la solución de actínidos (proceso que dura unos 50 minutos), se dejó la suspensión con agitación durante una hora más, manteniendo la temperatura para asegurar la digestión del precipitado formado.

Luego se procedió al filtrado de éste último mediante un embudo Büchner provisto de una resistencia calefactora para secar el precipitado y aplicando vacío. El sólido seco obtenido presentó un aspecto consistente y homogéneo de color amarillo ligeramente verdoso y uniforme en toda la masa.

El mismo se separó luego en dos porciones iguales a las que se sometió al proceso de descomposición-reducción utilizando dos temperaturas distintas, 700 y 800 °C, durante 3 horas.

Los polvos obtenidos de $(U,Pu)O_2$, fueron prensados en una prensa hidráulica de doble acción a 250 MPa con lubricación externa, y sinterizados del mismo modo que en ensayos anteriores¹. De este modo se elaboraron 7 pastillas con polvos calcinados y reducidos a 700 °C y 6 pastillas con polvos tratados a 800 °C.

Las pastillas sinterizadas fueron sometidas a una caracterización ceramográfica y a ensayos de solubilidad en ácido nítrico para una evaluación completa y acabada del método, luego de determinarse su densidad por inmersión en agua.

Resultados

La Tabla I muestra los resultados de caracterización de los polvos de $(U,Pu)O_2$ obtenidos.

Dichos polvos presentan una mayor área específica en aquellos casos en que, si bien han sido obtenidos en las mismas condiciones de calcinación-reducción (700 °C), provienen de una solución que no ha sido tratada previamente. Asimismo, se manifiesta una marcada influencia de la temperatura en la disminución de este parámetro, en el rango ensayado.

Sin embargo, la diferencia más notoria con respecto a los ensayos anteriores, se manifestó en la densidad aparente alcanzada por el polvo. Esto condujo a realizar el prensado de los polvos, sin efectuar ningún tratamiento mecánico.

La Tabla II muestra los resultados obtenidos en los ensayos de prensado y sinterizado

Si bien la densidad alcanzada en el prensado fue satisfactoria ($> 49\%$ DT) y no se presentaron los problemas observados en experiencias anteriores, la densidad de sinterizado disminuyó sensiblemente con respecto a las pastillas elaboradas a partir de la solución donde se estabilizó el 100% del plutonio como Pu(IV).

El examen ceramográfico de pastillas sinterizadas provenientes de polvos calcinados a diferentes temperaturas, mostró en ambos casos porosidad de gran tamaño distribuida uniformemente.

El ensayo de solubilidad permitió verificar que, atacando las pastillas con ácido nítrico 7 M a reflujo, éstas desaparecen en su totalidad a la hora de comenzado dicho ensayo, similar a lo observado anteriormente¹.

Conclusiones

La presencia de plutonio como Pu(VI) en la solución sin acondicionar, tiene múltiples e importantes efectos en los polvos y pastillas. En efecto, si se los compara con aquellos provenientes de una solución donde el plutonio se encuentra en un 100% como Pu(IV), se comprueba que:

- ✓ Se obtienen polvos, con igual tratamiento térmico de calcinación - reducción, de mayor superficie específica
- ✓ Los polvos presentan una mayor densidad aparente, lo cual mejora las condiciones de prensado automático dentro de caja de guantes
- ✓ Las pastillas sinterizadas alcanzan una menor densidad para ciclo de sinterizado iguales
- ✓ Si bien la microestructura de las pastillas sinterizadas no presenta inhomogeneidad en la distribución del tamaño de poros, ni las fisuras detectadas anteriormente, sí muestra poros de gran tamaño producto de la baja densidad alcanzada.

Todo ello sugiere posibles modificaciones en la morfología, porosidad y/o distribución de tamaño de partículas en los precipitados obtenidos, que obligan a un tratamiento mecánico previo si se desea alcanzar densidades mayores al 90% de la DT.

Por otro lado no se observaron diferencias importantes ni en la filtrabilidad del precipitado, ni en la fluidez de los polvos.

Posteriores experiencias, ajustando el contenido de plutonio de la solución a Pu(VI), permitirán determinar el camino más conveniente para obtener pastillas de $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ por este método de coprecipitación.

Referencias

1. Ávila A., Marchi D. Menghini J., Orosco E., "Elaboración de pastillas de (U,Pu)O₂ a partir de óxidos mixtos obtenidos por co-conversión de soluciones nítricas de uranio y plutonio", Nuclear Power Competitiveness in the next two decades, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Proc. International Conference, 147-154, Buenos Aires (Argentina), 1996.
2. Roepenack H., Schneider V., Druckenbrodt W., "Experience with the ammonium uranyl plutonyl carbonate coconversion process for mixed-oxide fuel fabrication", Amer. Cer. Soc. Bulletin, Vol. 63, No. 8, 1984.
3. Kincaid C., Zimmer J., Wadekamper D., Taylor I., Aitken E., "COPRECAL: Co-conversion of Pu, U mixed nitrate to mixed oxide", Trans. Am. Nucl. Soc., Vol 33, 470-1, (1979).
4. Gilissen, R. Pauwels H., Sleurs, J., Smolders A., "The fabrication of (U,Pu)O₂ pellets from gel microspheres", Trans. Third European Nucl. Soc. Conf., 40, 52-54, 1982.
5. Koizumi M., Katsuyuri O., Isagawa H., Ariyama., Todokoro A., "Development of a process for the conversion of Pu-U nitrate mixed solutions to mixed-oxide powder using a microwave heating method", Nuclear Technology, 61, 55-70, 1983.

Figuras y tablas

Temperatura Calcinación. (°C)	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad "tap" (g/cm ³)	O/U	O/M	Área específica (m ² /g)
700	2,27	2,62	2,07	2,056	6,70
800	2,37	2,68	2,02	2,016	3,60

Tabla I. Características físicas de los polvos de (U,Pu)O₂ obtenidos

Temperatura de calcinación / reducción (°C)	Densidad en verde (g/cm ³)		Densidad de sinterizado (g/cm ³)		% de la densidad teórica
	Valor medio	σ	Valor medio	σ	
700	5,38	0,05	9,84	0,03	88,9
800	5,67	0,06	9,83	0,02	88,9

Tabla II. Resultados del ensayo de sinterabilidad de pastillas obtenidas a partir de polvos de (U,Pu)O₂ provenientes de la coprecipitación inversa de soluciones mixtas de uranio y plutonio.