

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Obtención de urania sinterizable para elementos
combustibles**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Eduardo Aparicio Arroyo

Madrid, 2015

5326697131

UNIVERSIDAD DE MADRID

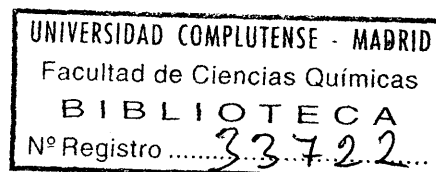
FACULTAD DE CIENCIAS

Doctorado en Ciencias Químicas

660

APA

OBTENCION DE URANIA SINTERIZABLE PARA ELEMENTOS COMBUSTIBLES



b25057662
i37496955

Trabajo que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas, presenta
el Licenciado D. Eduardo Aparicio Arroyo

Madrid, Junio 1969

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION	1
1.1. El UO ₂ combustible cerámico	3
1.2. Las técnicas de fabricación de combustibles de UO ₂	4
1.3. Aplicación del método de prensado en seco y sinterización	6
1.31. Moldeo	6
1.311. Condiciones exigidas a la materia prima ...	7
1.312. Limitaciones del método	7
1.32. Sinterización	9
1.321. Etapas y mecanismos	9
1.322. Factores específicos de la materia prima ..	12
2. ELECCION DEL PLAN DE TRABAJO .	
2.1. Examen de las posibilidades experimentales en la fabricación de combustibles	14
2.2. Los métodos de obtención de UO ₂	14
2.3. Elección del proceso	17
2.4. Recapitulación	22
3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES .	
3.1. Métodos estadísticos	24
3.11. El problema de la significación	25
3.12. Planteamiento factorial	27
3.2. Técnicas de trabajo y equipos	33
3.21. Equipo de precipitación	33
3.22. Técnicas de control	37
i) Análisis granulométrico	38
ii) Determinación de superficies	55
iii) Análisis micrográfico	74
iv) Análisis estructural	74
v) Análisis térmico	75
vi) Determinación de densidades	78

4.	RESULTADOS .	
4.1.	Etapa de precipitación	81
4.11.	Estudio granulométrico	81
4.111.	Elección de parámetros	81
4.112.	Planteamiento del diseño factorial	82
4.113.	Curvas de sedimentación	83
4.114.	Curvas de porcentajes acumulados	86
4.115.	Análisis de la varianza	86
	i) Estimación de los cuadrados medios de los efectos	96
	ii) Estimación del cuadrado medio del error experimental	96
	iii) Contraste de significación	98
4.116.	Consecuencias respecto a la influencia de las variables de precipitación	100
4.12.	Estudio cinético	101
4.121.	Cinética de crecimiento de grano	102
4.122.	Aspectos químicos en la cinética de precipitación	106
4.13.	Influencia de otros factores	108
4.131.	Concentración	108
4.132.	Geometría del recipiente	110
4.14.	Paralelismo con los resultados cinéticos de la precipitación con NH_4OH	113
4.15.	Estudio micrográfico	114
4.16.	Estudio estructural	115
4.161.	Análisis difractométrico por rayos X	115
4.162.	Contraste con las estructuras obtenidas en la precipitación con NH_4OH	121
4.17.	Estudio de la variación del área superficial ..	125
4.18.	Conclusiones generales referentes a la estructura y superficie de los precipitados	125
4.2.	Proceso de fabricación	128
4.21.	Calcinación	129
4.211.	Composición de los productos intermedios	131
4.212.	Variaciones superficiales	133
4.213.	Elección de programa	135
	i) Antecedentes bibliográficos	135
	ii) Resultados experimentales	137

4.214. Curvas de sinterabilidad	141
4.215. Contraste por micrografía electrónica	143
4.22. Reducción	143
4.221. Factores determinantes	145
i) Problema de la exotermidad	145
ii) Carácter pirofórico del UO ₂	148
iii) Reoxidación exotérmica	148
4.222. Elección de programa	150
4.3. Fabricación de pastillas	152
4.31. Etapas del proceso	152
i) Molienda	152
ii) Granulado	156
iii) Lubricación	157
iv) Pastillado	158
v) Eliminación de lubricante	160
vi) Sinterización	160
4.32. Contraste estadístico de los resultados	163
RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES	171
BIBLIOGRAFIA	177

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION.

El empleo del UO_2 como núcleo combustible de los reactores de potencia justifica los esfuerzos que se han realizado en los últimos veinte años para poner a punto métodos adecuados de fabricación de este tipo de elementos.

En la Junta de Energía Nuclear se iniciaron las investigaciones sobre UO_2 en el año 1.955 y el trabajo que aquí se expone corresponde a la línea seguida para mejorar la calidad del material de una Planta de fabricación de pastillas de UO_2 montada en el año 1.962.

Actualmente en España y de acuerdo con el programa establecido existen dos reactores de UO_2 a punto de entrar en funcionamiento (Zorita y Santa María de Garoña), lo que viene a indicar hasta que punto las previsiones de investigación tomadas anteriormente parecen correctas.

La circunstancia de que, el UO_2 , por tratarse de un óxido de tipo iónico y refractario, exige procedimientos cerámicos de moldeo y sinterización, cuya eficacia y resultado dependen de las características específicas del sólido, ha hecho que la labor experimental se refiera en una gran parte a las etapas de la historia previa.

Las etapas de investigación seguidas se adaptan en consecuencia al diagrama de flujo de la fabricación de pas-

tillas de UO_2 estudiando los antecedentes de los materiales sólidos de que procede.

En su planteamiento se ha pretendido, juntamente con el conocimiento de la influencia de unos parámetros, la definición de unas especificaciones aplicables a una planta real de fabricación de pastillas de UO_2 .

Las etapas fundamentales del proceso son: precipitación, calcinación, reducción, prensado y sinterización. Las tres primeras pertenecen a la historia previa y las restantes a la planta de pastillado.

En la etapa de precipitación se eligió el diuranato amónico y el NH_3 anhidro como precipitado y reactivo y tuvo como finalidad la selección de unas características granulométricas que condicionan el comportamiento del UO_2 en el proceso de Planta.

En las etapas de vía seca, calcinación y reducción, se pretendió deducir unas especificaciones para el tipo de precipitado elegido.

El proceso final de pastillado fué establecido de modo independiente a escala de Planta de fabricación constituyendo un contraste final de la calidad del material obtenido.

1.1. EL UO_2 COMBUSTIBLE CERAMICO.

En un primer contacto con la tecnología de este óxido, hay que tener en cuenta, junto a las ventajas de su empleo como combustible, las dificultades de su fabricación y las exigencias de las especificaciones del producto acabado.

Las ventajas de su empleo se derivan de la estructura y propiedades de este óxido y son:

- a) La posibilidad de altas temperaturas y grados de quemado, como consecuencia de su refractariedad.
- b) Su pasividad química frente a los refrigerantes, H_2O y CO_2 .
- c) Su estabilidad estructural, por ausencia de cambios de fase.
- d) La aptitud para acomodar productos de fisión en su red cristalina, de tipo iónico y rica en defectos.

Las dificultades de fabricación de núcleos de UO_2 , dependen así mismo de sus características refractarias y de su fragilidad, que obliga a emplear métodos de sinterización de polvos.

Como limitaciones derivadas de la aplicación nuclear es preciso contar con:

- i) La necesidad de alcanzar una densidad elevada, para conseguir la criticidad, por el menor contenido de U del óxido.
- ii) La pureza nuclear, que obliga a evitar la introducción de sustancias extrañas.

iii) El riesgo de contaminación de los materiales radiactivos que fuerza a un mayor automatismo en los procesos.

1.2. LAS TECNICAS DE FABRICACION DE COMBUSTIBLES DE UO_2 .

Entre las técnicas cerámicas, que se emplearon en principio en el UO_2 , con el fin de seleccionar el procedimiento más adecuado, están los métodos de colada en escayola, prensado en seco, extrusión, moldeo en caliente bajo presión, prensado isostático, forja rotatoria y compactado vibratorio.

Todas ellas tuvieron un antecedente en su aplicación al moldeo de los óxidos refractarios, Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , BeO y MgO , de propiedades análogas al UO_2 y cuya tecnología se ha desarrollado en los últimos veinte años, con el fin de dotar a las industrias de nuevos materiales.

De los métodos anteriores, cuyas características se exponen en la Tabla I, se seleccionó finalmente el de prensado en seco, que ha sido calificado como proceso específico para la obtención de combustibles en los reactores de agua actuales.

Por este motivo, solo a él se hará referencia, exponiendo su aplicación con algún detalle pues se utilizará en el desarrollo del trabajo experimental.

Tabla I - Métodos de Moldeo Cerámico Ensayados en el UO₂.

Procedimiento.	Sistema de moldeo	Etapas	Posibilidad de automatismo.	Preparación de la materia prima.	Calidad del material resultante.	Empleo para combustibles.
Colada de materiales no plásticos.	Depósito sobre molde de escayola	Moldeo y sinterización.	Ninguna.	Micronizado y en suspensión estabilizada a pH 3-4	Baja densidad. Elevada contracción.	Inaceptable por baja calidad y producción.
Prensado en seco.	Compresión en matriz y punzones	Moldeo y sinterización.	Optima.	Polvo seco pastificado por mollienda o aglomerantes.	Densidad elevada. Contracción mínima.	Aceptado como método para combustibles de UO ₂
Extrusión.	Salida de masa plástica por orificio.	Moldeo y sinterización.	Media.	Masa plástica con aglomerante orgánico.	Baja densidad. Elevada contracción.	En estudio.
Moldeo en caliente bajo presión.	Compresión en moldes de grafito calentados	Moldeo y sinterización simultáneas	Ninguna	Polvo seco	Densidad muy elevada. Mínima concentr. (Contam.de C).	Inaceptable por pequeña producción.
Prensado isostático.	Compresión en moldes de goma dentro de un fluido.	Moldeo	En desarrollo.	Polvo seco	Densidad en crudo elevada. Ajuste dimensional difícil.	En estudio
Forja rotatoria.	Reducción mecánica por rodillos giratorios.	Moldeo	Optima	Polvo cerámico disperso en matriz metálica.	Posibilidad de diseños tubulares.	En estudio
Compactado vibrado.	Compresión de polvo entre pistones vibrantes.	Moldeo	Buena	Granulometría seleccionada,	Densidad media. Envainado simultáneo.	En desarrollo para combustibles de UO ₂

Los estudios correspondientes a la presente Memoria han sido realizados en el Grupo de Urania de la Junta de Energía Nuclear bajo la dirección del Profesor Dr. D. José Luis Otero de la Gándara a quien manifiesto mi profundo agradecimiento, así como a los Profesores D. Jovino Díaz-Pedregal y D. Alfredo Díaz Beltrán por la supervisión de la labor realizada.

Debo agradecer también a los Profesores D. Vicente Aleixandre Ferrandis y D. José Terraza Martorell la oportunidad de la formación cerámica y nuclear necesaria para la solución de los problemas técnicos planteados, así como la colaboración valiosa de mis compañeros del Grupo de Urania.

Agradezco igualmente al Presidente de la Junta de Energía Nuclear, Excmo. Sr. D. José María Otero Navascués, el permiso concedido para la publicación de este trabajo.

1.3. APLICACION DEL METODO DE PRENSADO EN SECO Y SINTERIZACION.

Como en la mayoría de los métodos cerámicos, existen en este dos etapas diferenciadas:

- a) MOLDEO.
- b) SINTERIZACION.

1.31. Moldeo .-

El moldeo, por prensado en seco, se lleva a cabo en prensas generalmente verticales y de doble efecto. El material a moldear, en estado pulverulento, se introduce en una matriz y se somete a la compresión entre dos punzones ajustados a su generatriz interior.

En el caso del UO_2 , la matriz es cilíndrica para obtener pastillas capaces de ser apiladas en tubos de acero inoxidable o "circaloy". Estos apilamientos de pastillas constituyen las barras combustibles, que se empaquetan en el núcleo del reactor. El tubo exterior ("vaina") cumple la misión de mantener la estructura de los elementos, a la vez que la de disipar el calor producido, mediante su contacto con el refrigerante.

La operación de pastillado exige, por una parte, unas condiciones de plasticidad en la materia prima prensada (a). Posee por otra, unas limitaciones derivadas de la falta de transmisión de la presión dentro del polvo (b).

1.311. Condiciones exigidas a la materia prima.

La primera condición de la materia prima, se refiere a la plasticidad necesaria para permitir una compactación del polvo y un mantenimiento de la forma después del desmoldeo, propiedades que se consiguen normalmente mediante la molienda y la adición de sustancias aglomerantes (metil celulosa, polietilén glicol, alcanfor, etc.). También es posible prescindir de estas adiciones, como se verá en la parte experimental.

Otra exigencia del polvo en el prensado, depende del empleo de prensas automáticas. En ellas, el material ha de llenar espontáneamente, desde la tolva de alimentación, los moldes de la prensa, con seguridad y reproducción, para que se garantice la calidad constante de los comprimidos.

En general, muy pocos polvos cumplen espontáneamente esta propiedad y necesitan ser transformados en un granulado de tamaño grueso (del orden de 1 mm.), para asegurar la alimentación de las prensas.

1.312. Limitaciones del método.

La principal limitación del método de prensado en seco, en la fabricación de pastillas de UO_2 , se refiere a su longitud y proviene de la disminución de densidad, que se produce a lo largo del comprimido. Como consecuencia de este gradiente de densidad, en la pastilla sinterizada final no se obtiene una superficie cilíndrica recta, sino parabólica, con una pequeña disminución de diámetro en el centro (figura 1), lo que se conoce con el nombre de efecto "reloj de arena". La obtención de este

defecto es inevitable y obliga a realizar un rectificado de la superficie cilíndrica de las pastillas, (rectificado sin centros), para conseguir el acople necesario con la superficie de la vaina, que garantice una buena transmisión de calor.

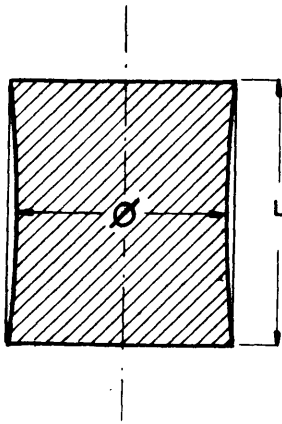


FIGURA 1

Para controlar, dentro de ciertos límites, la deformación anterior y evitar una excesiva labor de rectificado, es preciso limitar la longitud. Esta tam-

bién se ve limitada por el propio hecho de la disminución de densidad del comprimido que podría afectar, a partir de un cierto valor, la densidad final del sinterizado y la homogeneidad estructural de la pastilla.

Generalmente se señala una relación:

$$L/D = 1 \text{ a } 1,5/1$$

entre la longitud y el diámetro, así como la densidad aproximada del 50 % de la densidad teórica del UO_2 ($D = 10,96$) en los comprimidos, para evitar deformaciones.

La limitación del diámetro de las pastillas (del orden de 10 mm.), no se debe al método de fabricación, sino a la conductividad del UO_2 , que da lugar, en el elemento combustible, a una acumulación de calor que puede originar la fusión en su zona central.

1.32. Sinterización.

Después del moldeo del UO_2 , por prensado en seco, es preciso realizar la densificación final del polvo compactado, a temperaturas elevadas, fenómeno que se conoce con el nombre de sinterización. El hecho de que, por acción de la temperatura, se consiga la transformación de un polvo en un sólido compacto, obedece, bajo el punto de vista físicoquímico, a los requerimientos termodinámicos, que, como en los cambios de estado, tienden a alcanzar un sistema en equilibrio, con el mínimo de energía libre residual.

La temperatura influye sobre la sinterización, obedeciendo a la forma general de la ecuación de Arrhenius:

$$V = A \cdot e^{-E/2kT}$$

donde E es la energía de activación y A un parámetro que depende de la energía de activación.

Entre los aspectos teóricos de este proceso, el conocimiento de las etapas y mecanismos, por los que tiene lugar, sirven de base para el enfoque de los problemas tecnológicos y de justificación para los resultados experimentales.

1.321. Etapas y mecanismos.

En las Tablas II y III se describen estos dos aspectos de la sinterización.

• En la última etapa de eliminación de la porosidad cerrada, el crecimiento del grano ya formado tiene una influencia de-

TABLA II - Sinterización. Etapas.


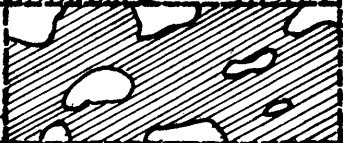
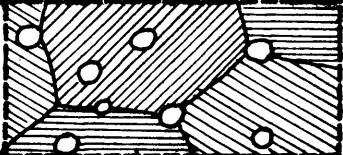
Etapas	Descripción
De formación y crecimiento de puentes de unión entre las partículas.	
De bloqueo y redondeado de los poros.	
De eliminación de la porosidad cerrada.	

TABLA III - Sinterización. Mecanismos.

Mecanismo		Descripción
Evaporación-condensación		Transporte de átomos o iones a superficies de más baja energía.
Difusión	a) de volumen	A través de los defectos reticulares (vacantes).
	b) superficial	Por la superficie de los cristales.
Flujo macroscópico.	c) viscoso	Según el modelo newtoniano.
	d) plástico	Según el modelo

cisiva, por ser la superficie de las cristalitas el camino más favorable para el transporte de los poros a la superficie libre del sólido.

En cuanto a los mecanismos, diversos autores han tratado de desarrollar las expresiones matemáticas que confirmen, mediante valores cinéticos experimentales, el tipo más probable durante el desarrollo de la sinterización (1).

Primero Frenkel en 1.945, lo hace para el modelo de flujo viscoso. Clark, White, McKencie y Shuttleworth lo realizan para el flujo plástico, años más tarde.

Kuczynski en 1.950, pretendiendo demostrar, que el mecanismo de la difusión sólida era el camino de la sinterización, desarrolla una expresión cuantitativa, que relaciona la velocidad de crecimiento del cuello de unión de dos partículas esféricas con los valores predichos para los anteriores mecanismos.

La forma de la ecuación es:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{F(T) t}{r^m}$$

donde: x es el radio del cuello de unión,

r el de la partícula,

$F(T)$ una función de la temperatura, y

t el tiempo de sinterización.

Y los valores para cada tipo de transporte de materia:

Evaporación-condensación ...	$n = 3$	$m = 2$
Flujo viscoso	$n = 2$	$m = 1$
Difusión de volumen	$n = 5$	$m = 3$
Difusión superficial	$n = 7$	$m = 4$

En la práctica, se demuestra que todos estos mecanismos pueden tener lugar, por lo menos en alguna de las etapas del proceso. Pero existe un hecho que hace muy difícil tal asignación de tipo teórico y es el carácter de cada sólido en particular, la existencia de una serie de factores específicos por los que se modifican y enmascaran los resultados.

1.322. Factores específicos de la materia prima.

Las propiedades características del polvo original que constituyen la naturaleza física de la materia prima son:

- Tamaño y forma de cristalitas.
- Tamaño, forma y densidad de aglomerados.
- Area superficial.
- Defectos y distorsiones reticulares.
- Presencia de otras fases.
- Impurezas.

Algunas de ellas, tienen una influencia considerable sobre el proceso de sinterización, hasta el punto de que ciertas uranias llegan a sinterizar 1.500°C por debajo del punto de fusión del UO_2 .

En una visión general de su dependencia, se puede decir que los tamaños y forma de los aglomerados y cristalitas, así como la superficie específica del polvo inicial, influyen sobre la difusión superficial, mientras que los gradientes estructurales actúan sobre la difusión de volumen. De casi todos los factores anteriores depende, a su vez, el desarrollo de grano y el grado de densificación del material.

En cuanto al camino para conseguir los niveles deseados para los parámetros del material de partida, hay que tener en

cuenta que, en virtud de la ley de Hedwall (2), de reactividad de los sólidos, las propiedades de éstos dependen esencialmente de la historia previa de la materia prima, del proceso de obtención y de las etapas intermedias.

El UO_2 se caracteriza por una gran riqueza estructural, estimada como alejamiento de la perfección cristalina, sobre todo cuando se obtiene en ciertas condiciones deficitarias (temperaturas bajas y tiempos de proceso cortos). Ello da lugar a que las posibilidades de favorecer la sinterabilidad de la urania sean así mismo amplias dentro de cada proceso. Entre ellas, la acomodación de oxígeno intersticial en la red cristalina, para favorecer la difusión sólida, ha sido un mecanismo muy estudiado (3, 4, 5) y si bien no se ha empleado en el presente trabajo, ha sido motivo de investigación anterior (6). En el punto 4.221. ii) se hará referencia, no obstante, a la "no estequiometría" en relación con la etapa final de obtención del UO_2 .

2. ELECCION DE PLAN DE TRABAJO.

2.1. EXAMEN DE LAS POSIBILIDADES EXPERIMENTALES EN LA FABRICACION DE COMBUSTIBLES.

De la exposición anterior se puede deducir, que en la fabricación de UO_2 para combustibles nucleares, tiene interés profundizar en el conocimiento de los siguientes campos:

- A) Historia previa de la materia prima y su influencia sobre los factores específicos.
- B) Proceso de obtención de pastillas y factor de calidad del material obtenido.

El segundo aspecto de elección de proceso, ha sido estudiado en trabajos anteriores, por lo que la fabricación será fundamentalmente una etapa de contraste de la materia prima elegida. La labor experimental de investigación se referirá en su mayor parte a la historia previa de la materia prima, esto es, los procedimientos de obtención de UO_2 .

2.2. LOS METODOS DE OBTENCION DE UO_2 .

Estos métodos se han desarrollado en su mayor parte en los últimos años y son de tres tipos diferentes:

- a) Procesos pirolíticos, en los que se verifica una drástica oxidación o reducción de la materia prima original.
- b) Métodos de precipitación de una sal de U hexavalente seguidos de tratamientos por vía seca.
- c) Procedimientos de vía húmeda, de precipitación de U tetravalente.

En cuanto al material de partida, se distinguen, a su vez, tres orígenes:

- i) U metal.
- ii) $UO_2(NO_3)_2$.
- iii) UF_6

En la figura 2 se exponen esquemáticamente las vías de obtención de UO_2 ensayadas con vistas a la fabricación de combustibles nucleares.

Pero sus posibilidades de aplicación inmediatas están limitadas por las características más o menos cerámicas del UO_2 obtenido por cada procedimiento.

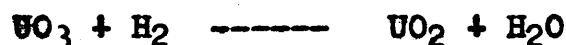
- La vía U metal, por oxidación de polvo o virutas de U con agua o vapor, da lugar a un óxido denso y de tamaño de grano grueso, sin condiciones cerámicas adecuadas.
- Los procedimientos pirolíticos, independientemente de la materia prima empleada ($UO_2(NO_3)_2$ ó UF_6) producen materiales así mismo de carácter inerte.
- A partir del $UO_2(NO_3)_2$ existen dos caminos diferentes:

a) La desnitración en lecho fluidizado.

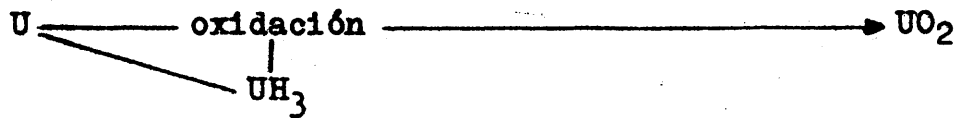
En este proceso, la solución de $UO_2(NO_3)_2$, se pulveriza dentro de un reactor con calefacción interna y aire como agente fluidizante, dando:



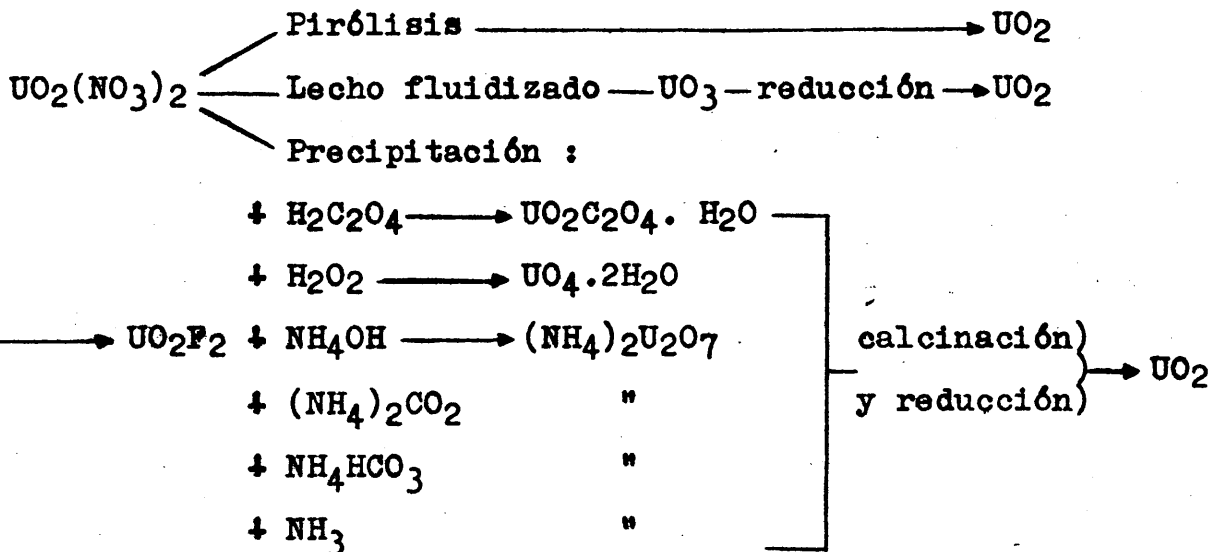
de carácter denso y poco activo. No obstante puede activarse con la adición de sulfatos y con ciclos de rehidratación y de oxidación-reducción. En una etapa final se obtiene:



U metal

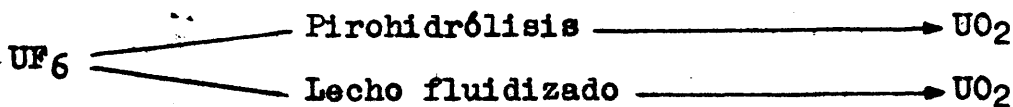


Nitrato de uranilo



hidrólisis

Hexafluoruro de uranio



Vía húmeda

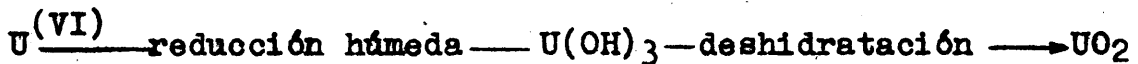


FIGURA 2 - CAMINOS DE OBTENCION DE UO₂

b) La precipitación.

Puede hacerse con diferentes reactivos, como se vé en el esquema anterior y ofrece las mayores posibilidades de aplicación, por la calidad cerámica del UO_2 obtenido, en la calcinación y reducción.

A este camino de precipitación, se puede añadir también el tratamiento del UF_6 enriquecido, procedente de las plantas de difusión gaseosa y que por la hidrólisis:



se transforma en una sal de uranilo ($(UO_2)^{++}$).

- El procedimiento de vía húmeda, por reducción del U^{VI} y deshidratación del hidrato formado: $U(OH)_4 \rightarrow UO_2 + H_2O$, en ausencia del aire, es de reciente estudio y desarrollo y se aplica en el proceso sol-gel (49) para la preparación de combustibles de UO_2 , ThO_2 y PuO_2 .

2.3. ELECCION DE PROCESO.

Es evidente que un trabajo experimental que abarcase todos los métodos y posibilidades de modificación de las características de los materiales con ellos obtenidos, sería impracticable al nivel de investigación personal. Este tipo de estudio ha sido realizado por algunos investigadores (7, 8, 9, 10), bajo el patrocinio o contrato de Centros y Empresas particularmente interesados en la puesta a punto de los reactores de agua.

Se ha seguido el criterio de elegir una determinada vía de obtención y estudiar en ella la selección de parámetros que

conduzcan a optimizar los resultados.

En la exposición anterior, se ha hecho en principio, una restricción en cuanto al campo experimental, buscando el proceso entre los métodos de precipitación a partir de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por poseer este camino las mayores posibilidades de obtención de uranias de carácter cerámico.

En la Tabla IV se resumen las distintas precipitaciones, posibilidades de aplicación y factores estudiados y en la Tabla V se señalan los tipos de precipitados obtenidos en los métodos de precipitación y el comportamiento cerámico del UO_2 resultante.

Dentro del anterior esquema de posibilidades, se ha elegido como proceso:

La precipitación del Diuranato amónico

como reactivo:

El NH_3 anhidro

Las razones, de carácter cualitativo, para esta elección, han sido:

En cuanto a la precipitación:

- i) La gran flexibilidad de este proceso, que permite la obtención de una amplia gama de características morfológicas para su estudio.
- ii) Su posibilidad de adaptación a la fabricación de materiales de U enriquecido.

TABLA IV - METODOS DE PRECIPITACION ADU, APLICACION Y FACTORES ESTUDIADOS.

Reactivo	Precipitado obtenido.	Características del UO ₂	Factores estudiados en la obtención del UO ₂	Aplicación
H ₂ C ₂ O ₄	(1) UO ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	Estructura acicular. Densidad elevada.	Descomposición a vapor. Reducción directa.	Limitada; combustibles UO ₂ -ThO ₂ por coprecipitación.
H ₂ O ₂	(2) (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇	Tipo cerámico. Características variables.	Factores de precipitación, calcinación y reducción.	Principalmente en la obtención de U metal.
NH ₄ OH	(3) (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇	Tipo cerámico variable.	Factores de precipitación, calcinación y reducción.	El proceso más empleado para combustibles de UO ₂
NH ₃	(4) (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇	Sinterizable grueso. no fino.	Poco estudiado.	Desechado por dificultades de fabricación. (x)
(NH ₄) ₂ CO ₂	(5) (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇	Tipo granular tamaño grueso.	Factores de precipitación. Sinterabilidad.	Ensayo en proceso de planta de UO ₂
(NH ₄)HCO ₃	(6) (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇	Tipo granular tamaño medio uniforme.	Poca información bibliográfica.	Estudiado para combustibles de UO ₂ . (U enriquecido).

(1), (2), (3), (4), (5) y (6) - Referencias para la Tabla V.

El precipitado (5) se conoce por "precipitación homogénea", porque se origina en toda la masa del líquido, al descomponerse la urea en NH₃ y CO₂ con la elevación de la temperatura.

(x) Por NUKEM (Alemania), se ha desarrollado un proceso de obtención de UO₂ sinterizable, partiendo de la precipitación de diuranato amónico con NH₃ diluido con aire. El material que se obtiene, en este caso, es del mismo tipo que el de la "precipitación homogénea".

TABLA V - PRECIPITADOS OBTENIDOS.

Tipo de precipitado	Descripción.	Procesos donde se forma. Referencias Tabla IV.	Comportamiento cerámico.
Acioulares.	Agujas finas y densas.	(1), ((2) en ciertos casos).	Inertes
Gelatinosos.	Finos y amorfos difíciles de filtrar.	(2), (3) y (4) a concentraciones y velocidades de adición altas.	Sinterizable difíciles de prensar.
Cristalinos.	Formas definidas, densos y poco activos, fáciles de filtrar.	(2), (3) y (4) a concentraciones y velocidades de adición bajas.	Poco activos.
Nodulares.	Redondeados, tamaños definidos fáciles de procesar.	(5), (6) y ((4) en proceso de NUKEM).	Dependientes de los parámetros de la historia previa.

En cuanto al reactivo, las razones son más específicas y muchas de ellas se reflejan en la bibliografía:

- a) El NH_3 anhidro da lugar a uranias de sinterabilidad acusada, en la generalidad de los casos.
- b) Presenta ventajas respecto a la economía y simplificación de procesos.
- c) Los inconvenientes señalados en los trabajos que se dedican a este tema no se consideran insalvables sino que se apunta la posibilidad de solución.

(a) L.C.Watson (8) estudia el UO_2 procedente del NH_3 anhidro en contraste con otros métodos de obtención y entre las conclusiones señala:

"La precipitación del diuranato amónico con NH_3 anhidro, es menos sensible que la del hidróxido amónico a los cambios de las condiciones del proceso obteniéndose, en casi todos los casos, densidades de pastillas de UO_2 superiores a $10,0 \text{ g/cm}^3$."

(b) L.C.Farrell (11) realiza un trabajo de investigación sobre la sustitución de hidróxido amónico por NH_3 anhidro, concluyendo que este último reactivo da lugar a un precipitado más denso, de contenido de humedad menor y con la ventaja de aumentar la capacidad útil de los equipos en un 100 %.

(c) Los inconvenientes señalados por Watson y Clayton (8, 10) son los siguientes:

"El precipitado de diuranato amónico procedente del NH_3 anhidro, posee, en general, un excesivo desarrollo de tamaños finos y como consecuencia, en la etapa de sinterización, es necesario emplear velocidades de subida de temperatura muy lentas (del orden de $100^\circ/\text{H}$), para evitar la formación de grietas. Esta exigencia es considerada como una desventaja desde el punto de vista de una producción industrial continua".

Sin embargo y como posibilidad de solución de este inconveniente, Watson señala así mismo:

"Es muy probable que se pueda desarrollar un proceso completamente satisfactorio, variando las condiciones de precipitación o de otras operaciones de la historia previa".

Otras razones como el hecho de ser un tema poco estudiado y la circunstancia de haber constatado experimentalmente la posibilidad de una mejora de características, a lo largo de observaciones empíricas de fabricación de pastillas de UO_2 con materias primas procedentes de la precipitación de diuranato amónico con NH_3 , han contribuido a la elección del tema de investigación, cuyo desarrollo se ha llevado a cabo en la forma que se indica a continuación.

2.4. RECAPITULACION.

En líneas generales, el plan de trabajo se puede resumir en los siguientes puntos:

- a) Selección de los parámetros de precipitación de diuranato amónico con NH_3 anhidro, con el fin de eliminar tamaños finos.

- b) Obtención de UO_2 a partir del material seleccionado, definiendo unas especificaciones para producir una materia prima sinterizable.
- c) Fabricación de pastillas con el UO_2 elegido, contrastando su calidad.

3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1. METODOS ESTADISTICOS.

En el estudio de la etapa a la que se refiere el proceso y reactivo elegidos, se pretenderá deducir las características de los precipitados en función de unos parámetros de precipitación.

Ahora bien, en la repetición de experimentos de precipitación, por la naturaleza de los mismos y limitaciones experimentales, se obtienen valores diferentes, con lo que el resultado de un sólo ensayo carece de suficiente garantía.

Este hecho aconseja ya el empleo de métodos estadísticos, con los cuales se puede obtener no solo la definición y confianza de los valores, sino la verdadera significación de las influencias de los parámetros.

Desde la segunda guerra mundial, el desarrollo de la Estadística, que había tenido hasta entonces una aplicación limitada en las Ciencias Biológicas y en la Agricultura (11), ha llegado a todos los campos de la investigación aplicada, proporcionando un medio matemático para interpretar, con garantía, los resultados experimentales. Junto a esto, la ampliación del campo de la Estadística Matemática, mediante el Cálculo de Probabilidades, a la solución de problemas de significación y decisión, basados sobre muestras reducidas, (Inferencia estadística), ha permitido disponer de variedad de modelos o diseños aplicables al planteamiento de los experimentos, con el fin de proporcionar la máxima información con el mínimo coste experimental (12, 13, 14, 15, 16).

En los párrafos siguientes solo se trata de resumir los conceptos empleados más adelante, facilitando su exposición.

3.11. El problema de la significación.

La significación, en los experimentos de tipo aleatorio, se plantea desde el momento en que una diferencia o respuesta observada, no puede, en principio, ser achacada a un cambio efectuado en el tratamiento; la existencia del error experimental enmascara el resultado, e incluso puede ser el responsable de la variación observada.

Como modelo elemental de la solución, que el Cálculo de Probabilidades da a este problema, se puede considerar el aspecto de la medida del error experimental en una población o conjunto de valores de carácter aleatorio.

Según el teorema fundamental de la Estadística, la frecuencia en los errores aleatorios f tiende a distribuirse según la ley normal de Gauss-Laplace, que en función de la media μ y la varianza σ^2 de la población se expresa por:

$$df = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

donde x representa los valores de la variable aleatoria.

Mediante un cambio de variable: $\frac{x-\mu}{\sigma}$ se puede convertir la distribución normal anterior $N(\mu, \sigma)$ en una normal "tipificada" $N(0,1)$ de cuya integración se obtienen los valores de la tabla de probabilidades normales empleada en los pro-

blemas de estadística:

$$\phi(x) = Pr(i \leq x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}x^2} dx$$

De este modo es posible calcular:

$$p = Pr \left[\left| \frac{x-\mu}{\sigma} \right| > \lambda \right]$$

o lo que es igual

$$p = Pr [|x-\mu| > \lambda \sigma]$$

la probabilidad de que un error, o desviación de la media, sea mayor que un múltiplo λ de la desviación típica.

Para varias probabilidades o niveles de significación sería, por ejemplo:

Nivel

0,5 , el 50 % de los errores estarán entre $\pm 0,68$

0,05 , el 95 % de los errores estarán entre ± 2

0,01 , el 99 % de los errores estarán entre $\pm 2,58$

0,001, el 99,9 % de los errores estarán entre $\pm 3,29$

La solución del problema de significación de una respuesta o variación observada sería, partiendo de estos valores, la siguiente: Realizar un número determinado de experimentos y determinar la frecuencia con que se produce una determinada desviación: $x-\mu = \lambda \sigma$. En el caso de no existir otro efecto o

causa de variación que el error experimental, coincidirá esta frecuencia con la probabilidad correspondiente a $\lambda \sigma$. Si por el contrario esta frecuencia es mayor, se puede presumir que se debe a otro factor o causa no asignable al error experimental.

Cuando la media μ se conoce por estimación de una muestra pequeña, se aplica el estadístico t de Student, que tiene una distribución próxima a la normal y que asintóticamente tiende a ajustarse a ella, cuando aumenta el número de ensayos.

En este estadístico, el error de estimación de la media, decrece inversamente a \sqrt{n} , siendo n el número de ensayos, aumentando simultáneamente la exactitud de la estimación.

El estadístico t de Student, que se emplea en problemas de significación y para definir intervalos de confianza, se basa en el teorema que dice que la media muestral se distribuye con una varianza σ^2/n siendo σ^2 la varianza de la población y n el tamaño de la muestra.

3.12. Planteamiento factorial.

Cuando son varios los factores de los que depende un resultado obtenido, la aplicación de un método de significación independiente para cada variable, sólo podría hacerse manteniendo constantes los valores de las otras. Este es el procedimiento clásico de investigación, cuyos resultados no son satisfactorios porque: a) Daría solamente resultados parciales de las influencias y, b) No diría nada de las interacciones o efectos conjuntos de varios factores.

Un diseño homogéneo y representativo, se consigue con el planteamiento factorial, desarrollado por Fisher (11), en el cual se consideran las combinaciones de todos los efectos e interacciones posibles, estudiando los valores como pertenecientes a una población; consideración válida en el supuesto de que el error experimental es común en todos los ensayos.

A continuación se describen los fundamentos de este tipo de planteamiento estadístico:

El cálculo de la significación de los efectos de cada factor e interacción, se simplifica con el método de análisis de la varianza, que se basa en lo siguiente:

- 1º) Las causas de variación de un conjunto de efectos simultáneos se pueden dividir en dos partes: a) Causas procedentes del error experimental. b) Causas asignables a la influencia de los factores.
- 2º) La varianza de la población conjunto, en virtud de la propiedad aditiva de las varianzas se puede descomponer en una suma de las varianzas de las poblaciones respectivas.

Como consecuencia, para contrastar la existencia de una causa de variación, basta con demostrar que la varianza de la respuesta se aparta significativamente de la varianza procedente del error experimental.

El contraste se realiza de la siguiente forma: Si $(S^2)_1$ y $(S^2)_2$, con ϕ_1 y ϕ_2 grados de libertad respectivamente, son los estimadores de las varianzas que se contrastan y pertenecen a un mismo universo, normalmente distribuido, de varianza σ^2 , sus ra-

zoned $(S^2)_1 / (S^2)_2$ se distribuyen según el estadístico F de Snédekor con ϕ_1 y ϕ_2 grados de libertad. La falta de ajuste a la anterior distribución, pondera el grado de significación del efecto debido a la causa de variación considerada.

El proceso de cálculo, consiste en la estimación de las varianzas, lo que se hace por los cuadrados medios de las diferencias medias.

Así, para un efecto medio \underline{A} , de un factorial de tres causas de variación A, B y C, consideradas a dos niveles diferentes y con sus cuatro interacciones posibles AB, AC, BC y ABC, las diferencias serían:

$$dA = 1/4 (d A/B_1C_1 + d A/B_1C_2 + d A/B_2C_1 + d A/B_2C_2)$$

Representando X_{1jz} las medias de los efectos en los niveles $\underline{1}$ y $\underline{2}$, correspondientes, para los subíndices \underline{i} de A, \underline{j} de B y \underline{z} de C, los sumandos se pueden substituir por:

$$d A/B_1C_1 = X_{211} - X_{111}$$

$$d A/B_1C_2 = X_{212} - X_{112}$$

$$d A/B_2C_1 = X_{221} - X_{121}$$

$$d A/B_2C_2 = X_{222} - X_{122}$$

La diferencia media sería:

$$dA = 1/4(X_{211} - X_{111} + X_{212} - X_{112} + X_{221} - X_{121} + X_{222} - X_{122})$$

De modo semejante se calcularían los otros efectos. Las interacciones binarias, mediante los valores medios de los efectos de un factor, para dos de los niveles del otro y, en general, las de grado superior, mediante la interacción de grado inmedia-

to inferior, para los niveles del efecto restante.

Calculados los efectos, se hallarían las sumas de los cuadrados de las diferencias, que en el caso de sólo dos niveles, coincidiría con el cuadrado medio.

Para la aplicación de la prueba de Snédekor, los cuadrados medios han de referirse a los grados de libertad, en cada caso.

En los problemas generales de análisis de la varianza, las estimaciones se hacen mediante la desviación cuadrática media, si bien, para facilitar los cálculos, se descompone ésta en la siguiente forma:

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{N-1} \sum Nx_i^2 - \frac{Nx_1^2}{n}$$

s^2 es la estimación de la varianza σ^2 , x_i la variable aleatoria, \bar{x} la media y N el número de valores.

Sustituyendo el cálculo de los cuadrados de las desviaciones por las sumas de los cuadrados, que se tabulan y se resta, en cada fila, la media del cuadrado de la suma (corrección de la media).

Calculadas las estimaciones de las varianzas de los efectos, quedaría por calcular la estimación de la varianza del error residual, necesario para el contraste de significación.

Aceptada la hipótesis de igualdad de la varianza experimental en todos los ensayos, es posible, sin necesidad de una

replicación de experimentos, la estimación del error residual, empleando las interacciones de alto orden. No obstante, más correcto es emplear la réplica de los ensayos y en este caso se procede de la siguiente forma:

- Para al cálculo de los efectos, se emplean las sumas de las réplicas, dividiendo al final por el número de repeticiones de cada ensayo, así como el cuadrado medio por sus grados de libertad.
- Para el cálculo del cuadrado medio residual, se emplea la diferencia entre la suma del total de cuadrados de $2^n - 1$ efectos y la suma de cuadrados de todas las observaciones, es decir $m \cdot 2^n$, siendo m el número de réplicas.

Como puede deducirse, de lo anteriormente expuesto, el cálculo del planteamiento factorial, es complicado y expuesto a errores, difíciles de controlar, y que se arrastran hasta el final del desarrollo matemático. Es pues aconsejable seguir una sistemática, a la vez que comprobar, mediante operaciones equivalentes, la exactitud de los resultados parciales.

El método tabular de Yates (13), cumple estas dos condiciones y ha sido empleado en el desarrollo experimental de este trabajo.

La seguridad de su aplicación ha hecho que se utilice también en el cálculo de los cuadrados medios del error residual, como se verá más adelante y que se haya preferido aplicar la prueba de Snédekor, en el diseño factorial, que podía haber sido resuelto así mismo mediante la t de Student.

Un resumen de la mecánica operatoria, para facilitar la exposición del desarrollo matemático posterior, es el siguiente:

En la primera columna se colocan los efectos cuyos cuadrados medios se quieren calcular.

La primera mitad de la columna 2 se obtiene por suma sucesiva de cada par de valores de la primera columna.

La segunda mitad, por diferencia ($2^{\circ} - 1^{\circ}$, de cada par).

Se procede igual para hallar las columnas siguientes, hasta obtener tantas como número de factores.

Los cuadrados medios se calculan finalmente por la fórmula:

$$C_i = \frac{(C_{fi})^n}{m}$$

donde: C_i , son los cuadrados medios sucesivos.

C_{fi} , los elementos correspondientes de la columna final.

n , número de niveles, y

m , número de factores e interacciones que intervienen.

El contraste simultáneo de errores durante el desarrollo, se consigue al finalizar cada mitad de columna, mediante las igualdades:

- i) $(W + X) = (X + W) + (Z + Y)$ de la columna anterior.
- ii) $(Y + Z) = (X + W) + (Z - Y)$ de la columna anterior.

Siendo W y X las sumas alternativas de términos de cada columna, empezando por el primero y segundo respectivamente, y Z e Y las diferencias.

Otro contraste final del desarrollo es, que el valor que encabeza la última columna ha de ser igual a la suma

$$X + W + Y + Z$$

3.2. TECNICAS Y EQUIPOS.

En este punto se exponen los medios experimentales empleados, haciéndolo, en primer término del equipo de precipitación y después de las técnicas de control de características de la materia prima, en las distintas fases de su historia previa.

3.21. Equipo de precipitación.

Este equipo está fotografiado en la figura 3 y consta de las partes siguientes, de acuerdo con el esquema de la figura 4.

- (1) Botella de NH_3 , con válvula de aguja.
- (2) Manómetro de presión de salida.
- (3) Rotámetro, con estabilizador de presión y regulación de caudal fino.
- (4) Manómetro de seguridad.
- (5) Manómetro de medida de presión final.
- (6) Borboteador.
- (7) Recipiente de precipitación, con calefacción regulada y llave de vaciado inferior. Capacidad máxima 500 cm^3 de solución de nitrato de uranilo.
- (8) Agitador regulable.
- (9) Embudo de filtrado.



FIGURA 3 - Equipo de precipitación.

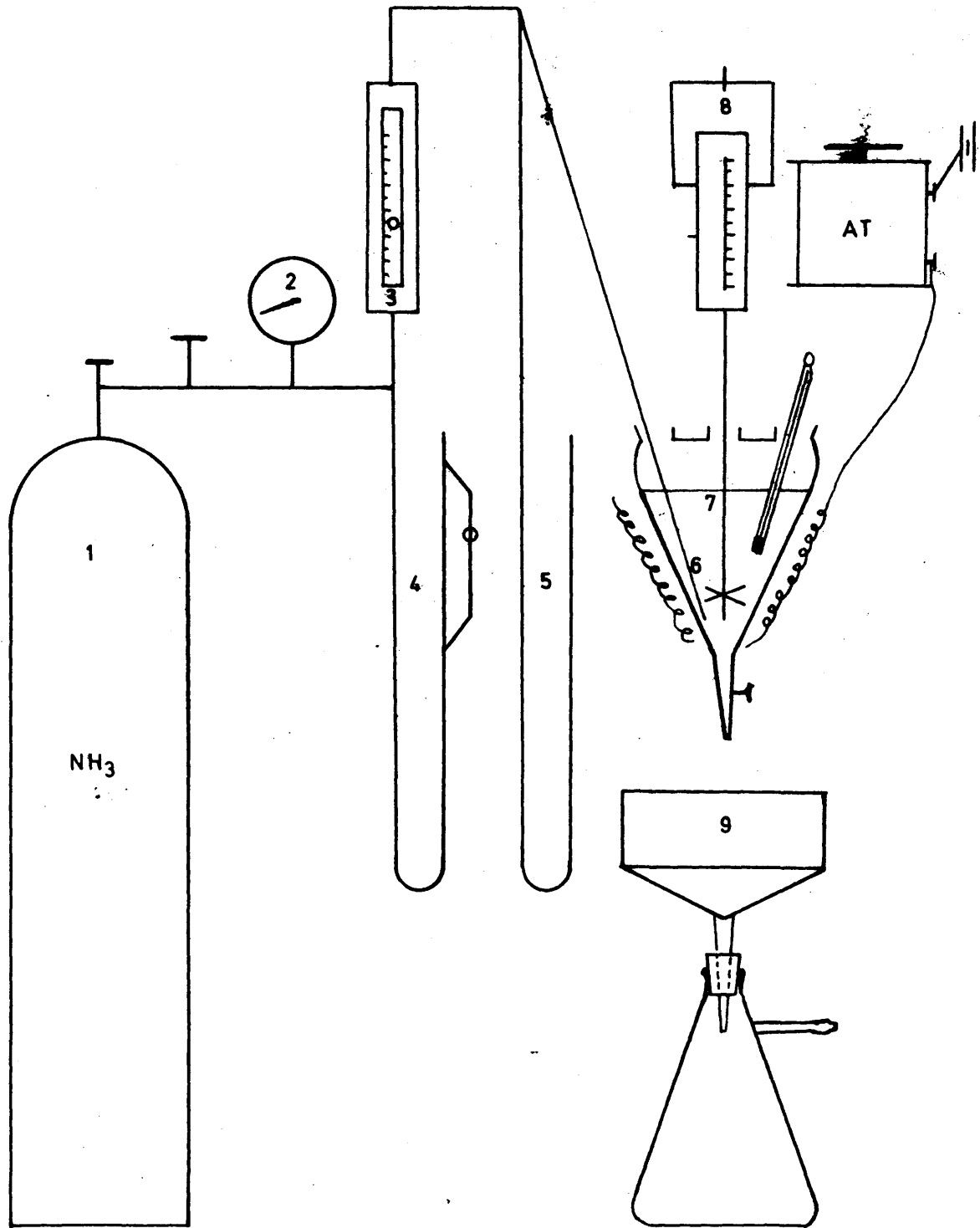


FIG. 4 ESQUEMA DEL EQUIPO DE PRECIPITACION.

El diseño del precipitador, además de permitir vaciar el precipitado por la parte inferior, lleva cuatro orificios laterales para el borboteador, termómetro y toma de muestras y uno central para el paso de la varilla de agitación.

El agitador tiene un margen de regulación de velocidades, de forma continua, desde 20 a 1.200 rpm. Por su parte la regulación de temperaturas se mantiene con un error de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

La filtración se hizo, en todos los casos, sobre embudo buchner, con filtro -banda negra-, no produciéndose opalescencia en las aguas de filtrado, lo que confirma la observación de Farrel (11), referente a la buena filtrabilidad de este tipo de precipitados.

En el intervalo de caudales de NH_3 que se consideraron, no fué preciso la refrigeración de la botella. Las experiencias se realizaron con una presión de salida de 2 Kg/cm^2 , que se reguló sin dificultad, mediante una válvula de aguja y un manómetro de seguridad, de mercurio, con dispositivo de retorno, para evitar el riesgo de sobrecarga del rotámetro, por encima de los valores admitidos por el estabilizador de presión, de que está dotado.

Los precipitados se vaciaron, después de cada experiencia, manteniendo la agitación a 500 rpm.

No habiéndose tenido en cuenta, en este estudio, la influencia del tiempo de lavado, éste se realizó sobre el buchner con agua amoniacal y finalmente con agua destilada.

El equipo dispone de un sistema especial de calefacción mediante soportes refractarios, con elementos de nicrom en canales internos, dispuestos radialmente, lo que permite vigilar el desarrollo de la precipitación. La resistencia está regulada por un autotransformador.

El funcionamiento del borboteador, presentó algunas dificultades en caudales bajos (0,7 l. NH₃/H) por obstrucción del orificio de salida con el precipitado. Se solucionó el problema aumentando la velocidad de paso del gas, mediante el empleo de un tubo capilar.

3.22. Técnicas de control.

Para la caracterización de los distintos materiales del proceso, se han aplicado los siguientes métodos de control:

Análisis granulométrico:

1. Balanza de sedimentación.
2. Pipeta de Andreasen.

Determinación de superficie:

3. Método B.E.T.
4. Método del flujo continuo.

Análisis micrográfico:

5. Microscopia óptica.
6. Microscopia electrónica.

Análisis estructural:

7. Difractometría por rayos X.

Análisis térmico:

8. Análisis termogravimétrico.
9. Análisis térmico diferencial.

Determinación de densidad:

10. Densidad aparente de comprimidos.
11. Densidad aparente de sinterizados.

1) Análisis granulométrico.

De acuerdo con el planteamiento de este trabajo, y como se expondrá en la etapa de precipitación, las características que en primer término interesan son las de tamaño de grano de los aglomerados.

Realizado un ensayo de tanteo para decidir el tipo de métodos a emplear, resultó que los tamaños eran, en su mayor parte inferiores a 60μ . Existen muy pocos tamices de luz inferior a esta medida, por lo que han de emplearse métodos de determinación de tamaños finos.

Los métodos empleados fueron:

- a) Balanza de sedimentación.
- b) Pipeta de Andreasen.

Los dos se basan en el principio de sedimentación de un sólido en caída libre y exigieron su adaptación al tipo de material ensayado.

a - Puesta a punto del método de la balanza de sedimentación.

El equipo está formado, por una balanza especial, y un registrador gráfico.

El sistema de sedimentación, consiste en un recipiente de vidrio, con cámara de agua (figs. 5 y 6), de unos 600 cm^3 de capacidad y 30 mm. de ϕ . Dentro de él y en posición coaxial, se coloca otro cilindro de paredes delgadas, suspendido de un brazo de la balanza, mediante un hilo metálico. El extremo del

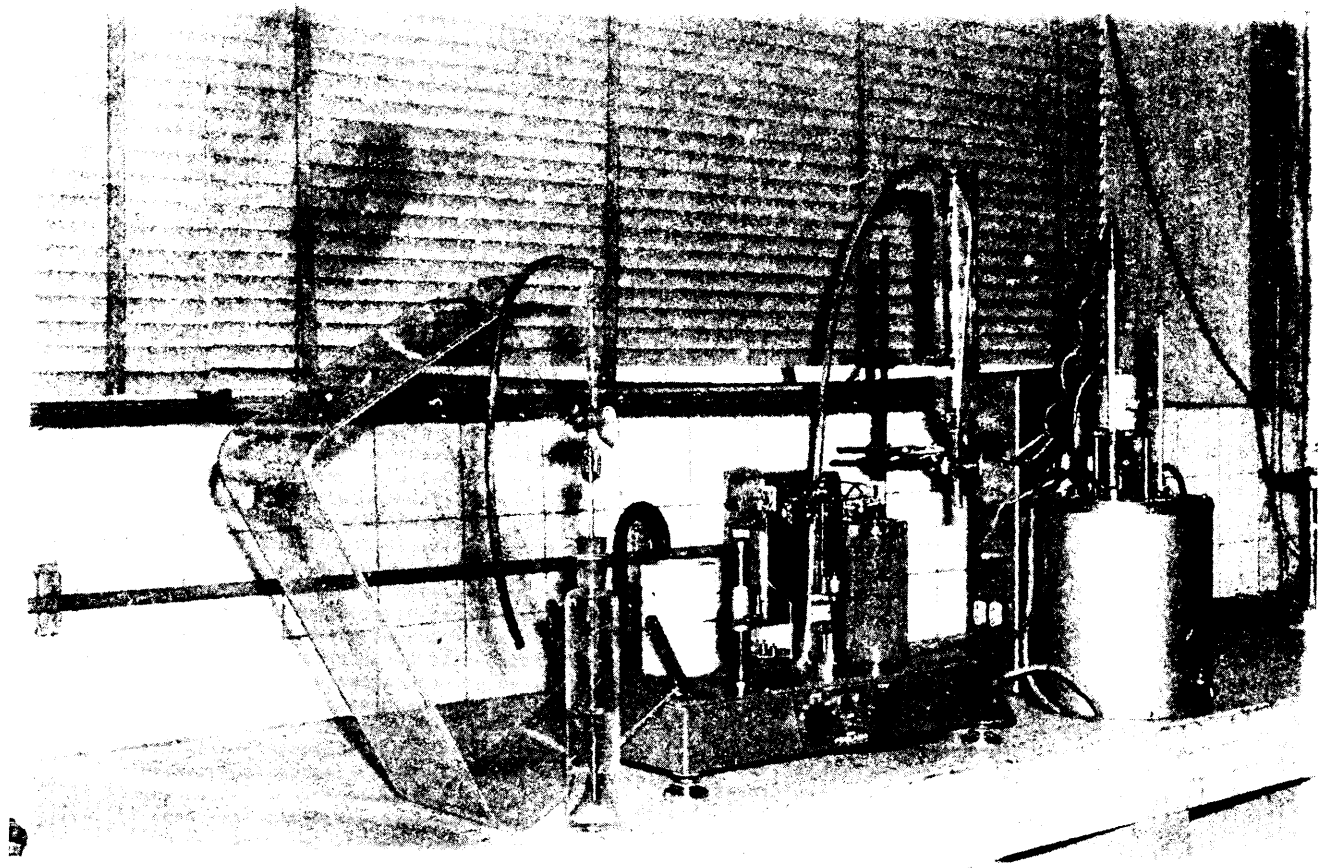
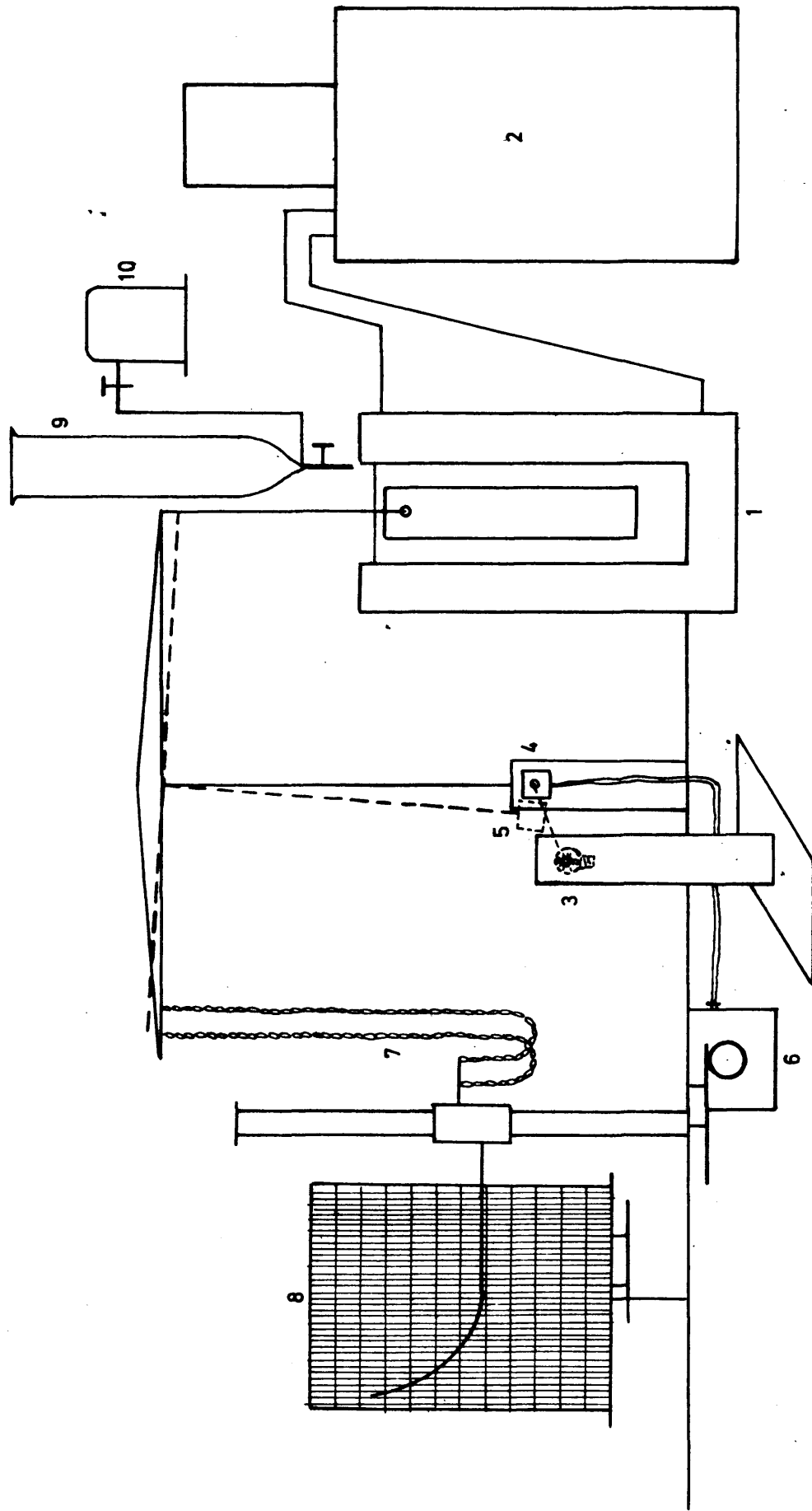


FIGURA 5 - Balanza de sedimentación.

FIG. 6 ESQUEMA DE LA BALANZA DE SEDIMENTACION



- 1.- Cilindros de sedimentación
- 2.- Termostato
- 3.- Iluminador de rayo colimado
- 4.- Celula fotoelectrica
- 5.- Piel con pantalla de intercepción

- 6.- Servomotor
- 7.- Cadenas de compensación
- 8.- Tambor registro con movimiento de reloj
- 9.- Probeta de agitación
- 10.- Soplador de aise

otro brazo soporta un platillo, donde se establece, mediante pesas, el equilibrio inicial del ensayo.

El mecanismo de registro de los pesos sedimentados, consiste en un tambor, con sistema de relojería, que gira a velocidades de una vuelta cada 6, 12 ó 24 horas, según convenga.

Sobre el tambor, se apoya una pluma solidaria con el movimiento vertical del husillo, que se mueve recogiendo o cediendo una cadena de peso homogéneo, para conseguir el equilibrio de la balanza. El fiel termina en una pequeña pantalla que intercepta un rayo de luz de una lámpara colimada, Este rayo incide sobre la célula fotoeléctrica de un servomecanismo, que mueve la pluma en el husillo.

La cámara del recipiente de sedimentación, se mantiene a temperatura constante, mediante el bombeo del agua de un termostato.

El método operatorio normal es el siguiente:

Se dispersan 5 gr de polvo en el líquido de sedimentación, colocado en una probeta. Se agita, para obtener una dispersión homogénea y se vierte rápidamente sobre el cilindro interior. Finalmente se dispara la balanza y empieza el registro.

Para la determinación granulométrica de los precipitados de diuranato amónico, se introdujeron las siguientes modificaciones.

1) Modificación del sistema de dispersión y vaciado.

Por la gran densidad de los precipitados de uranio, que obliga a una rápida iniciación del registro y también para evitar el riesgo de contaminación en el manejo, el vaciado se realizó de la siguiente forma. Para el sistema previo de dispersión, como puede verse en las figuras 5 y 6, se empleó un cilindro, donde la agitación se obtiene por borboteo de aire mediante un soplador de turbina. El cilindro de agitación, soportado encima del de sedimentación de la balanza, se vacía por el fondo mediante una llave de paso. Acoplando adecuadamente el tubo de salida, se consigue que el recipiente y la probeta interior se llenen simultáneamente con la suspensión.

2) Modificación en la toma de muestras.

Los precipitados de diuranato amónico, sobre todo cuando contienen tamaños finos, se aglomeran con facilidad durante el secado de las tortas de filtración. Como consecuencia, el polvo resultante es muy difícil de disgregar en una nueva suspensión, como la que requiere el análisis granulométrico.

En general, cuando se presentan estos casos, se emplean como procedimientos de dispersión, agitadores vibradores de frecuencia de red y ultrasonidos.

En el caso del diuranato amónico, sin embargo, se corre el riesgo de romper los aglomerados primarios, por lo que la eficacia de estos métodos es en principio discutible.

Partiendo del precipitado húmedo, en cambio, la dispersión se consigue fácilmente, sin necesidad de ningún mecanismo

de agitación forzada. La única dificultad consiste en que hay que determinar la humedad de la muestra, para dispersar precisamente la cantidad prefijada en el ensayo.

Después de estudiar la viabilidad de este proceso, se establecieron las condiciones óptimas, que son las siguientes:

- Filtrado y lavado de la torta de filtración, sobre el buchner.
- Permanencia de ésta sobre el embudo, con funcionamiento de la trompa de agua, durante una hora. El contenido de humedad que se observa es del orden de un 50 %.
- Toma de muestras representativa del precipitado en un crisol tarado, introduciendo el resto en un recipiente de cierre esmerilado.
- Secado de la muestra en estufa con aireación a 105°C hasta peso constante. En estas condiciones se obtienen curvas de secado perfectamente asintóticas.

La constancia de peso que garantiza la reproducción de los resultados se confirma también por la isoterma obtenida mediante un análisis termogravimétrico del precipitado húmedo (fig. 7).

El error que se comete en una determinación con réplica es del orden del 2 %, lo que es suficiente para la precisión con que se definen las granulometrías.

Las curvas de sedimentación (b) y (c), de la figura 8, pertenecen a una muestra seca y húmeda respectivamente.

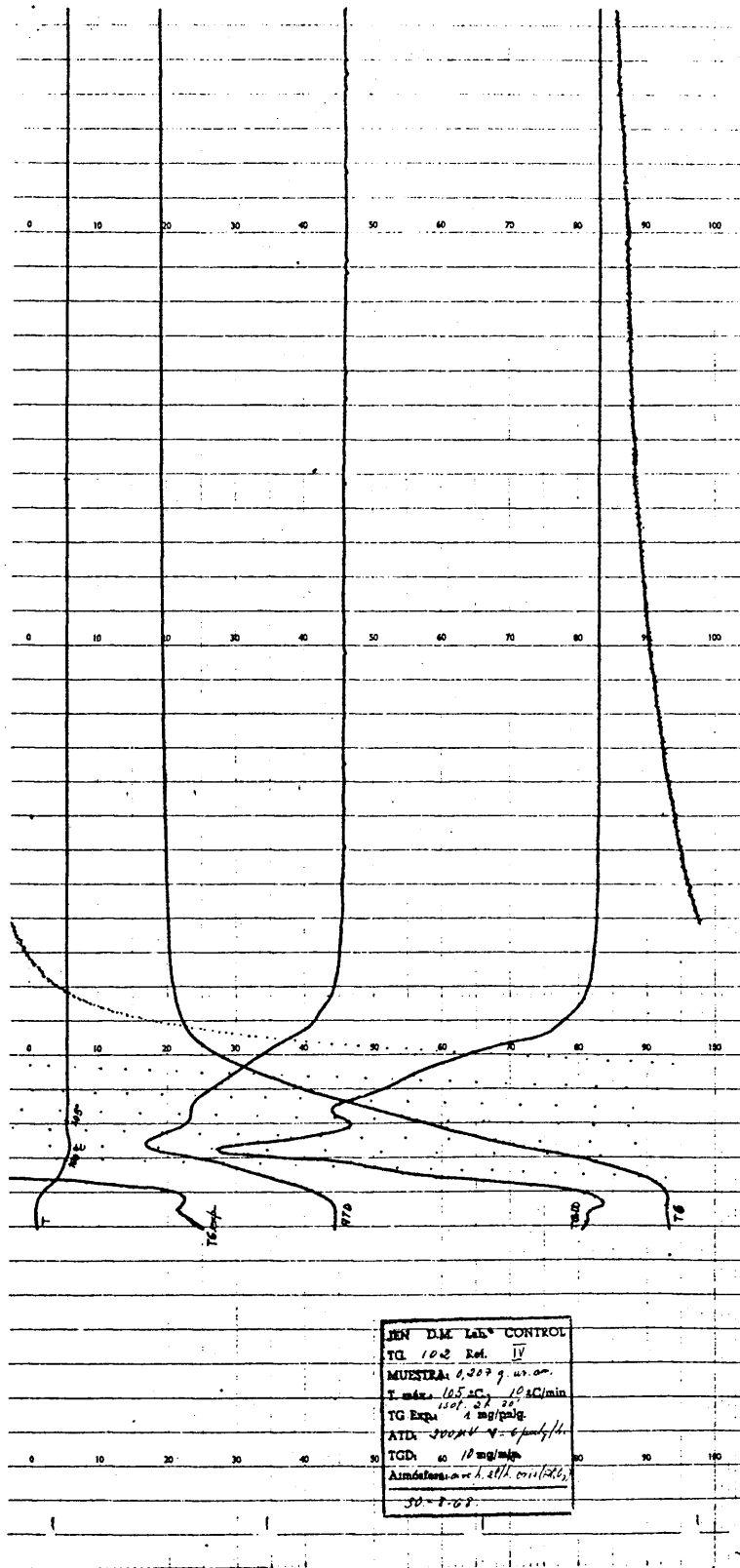
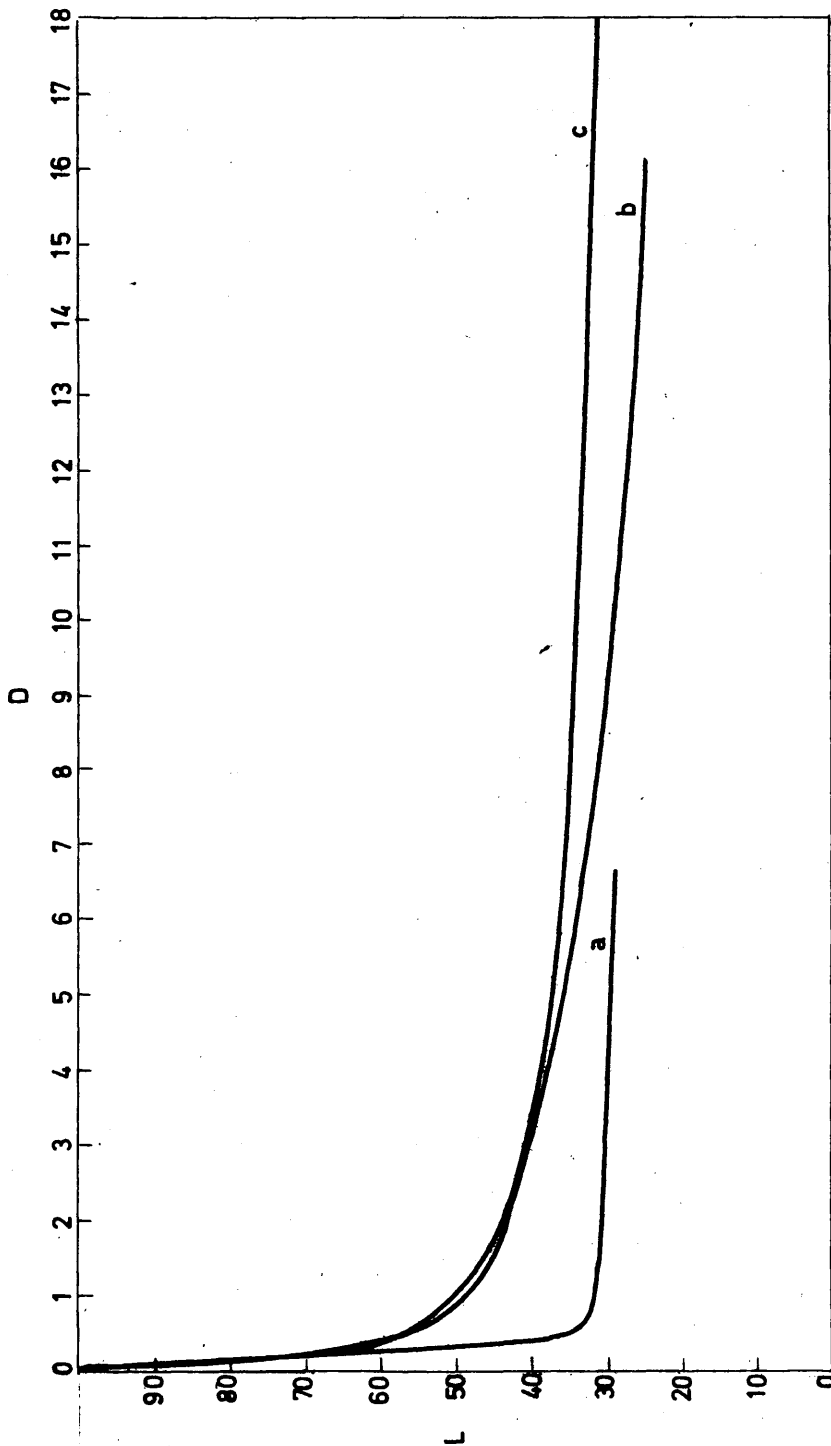


FIGURA 7 - Termogravimetria isoterma de ADU a 105°C

Errores experimentales en la granulometría con la
balanza de sedimentación



- a) Floculación (curva obtenida sin defloculante).
- b) Curva normal, de suspensión defloculada y dispersa).
- a) Falta de dispersión (por empleo de ADU seco).

FIG. 8

3) Empleo de defloculantes.

La necesidad de añadir estas sustancias para la perfecta dispersión del diuranato amónico, se demuestra en la curva (a) de la figura 8. Esta curva se obtuvo por sedimentación de la muestra dispersa en agua destilada, sin ninguna adición, y en ella se observa la presencia de aglomerados gruesos, que no corresponden a la distribución esperada. Las curvas (b) y (c), pertenecen al mismo material, pero en ellas se empleó un 1 % de hexametáfosfato sódico, como defloculante.

4) Fundamento y limitaciones del método.

Los métodos de sedimentación tienen su fundamento en la fórmula de Stokes, que da la velocidad de caída libre de partículas en un medio viscoso.

$$v = \frac{2 (D - D') r}{9 \eta} g$$

donde v es la velocidad en cm/seg., D y D' las densidades del sólido y del fluido dispersante, η la viscosidad del medio y r el radio de la partícula.

Dado el carácter comparativo de los ensayos granulométricos los supuestos de esfericidad de las partículas y caída libre de interferencias, que se hacen en la ley de Stokes, pueden ser pasados por alto en el caso de materiales no laminares y empleando pequeñas concentraciones (c 10 %).

Con relación al intervalo de tamaños a determinar, existe otra limitación que procede de la existencia de la velocidad límite de las partículas en régimen laminar, que se esti-

ma en la práctica por un valor del Reynolds:

$$Re < 0,2$$

siendo

$$Re = \frac{2 D' v r}{\eta}$$

En el caso del diuranato amónico es $D = 5$, y empleando agua como fluido dispersante, resulta para $Re = 2$:

$$v r = 1 \cdot 10^{-3} \quad (I)$$

De la fórmula de Stokes deducimos que:

$$\frac{v}{r^2} = \frac{2 (D - D')}{9 \eta} g$$

Y dando valores

$$\frac{v}{r^2} = 87,2 \cdot 10^3 \quad (II)$$

Dividiendo (I)/(II), resulta para la velocidad límite

$$v = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ cm/seg.}$$

valor que corresponde a un diámetro máximo de partículas de

$$44 \mu$$

límite superior en las determinaciones de diuranato amónico con métodos de sedimentación.

En la balanza de sedimentación existen otras limitaciones derivadas del mecanismo de registro.

El desplazamiento vertical de la pluma tiene una velocidad uniforme fijada por el servomotor $v = L/t$ correspondiente a un incremento de peso con el tiempo, cuyo valor mide el flujo de partículas que puede ser registrado en un momento preciso

$$F_1 = \frac{p}{t}$$



FIGURA 9

Las partículas caen a velocidad uniforme dependiente de cada tamaño.

Suponiendo una distribución homogénea de partículas de un sólo tamaño

$$p \cdot F_1$$

sería el tiempo mínimo de recorrido de la altura h del cilindro de sedimentación (fig. 9). Conocida la densidad del sólido D y la del medio dispersante D' , se puede

calcular, de acuerdo con la ley de Stokes el tamaño correspondiente de partícula, sin más que sustituir

$$v = \frac{h}{t}$$

resultando

$$r = \left(\frac{9 \eta h}{2(D - D') t g} \right)^{1/2}$$

Para conocer p es preciso calcular la parte proporcional que corresponde al volumen del cilindro interior C .

En el equipo empleado $h = 20$ y $h' = 23$ y como pesan 5 gr de sustancia, la parte proporcional a h/h' es 4,36 gr y de ésta, la que corresponde al cilindro interior será proporcional a los radios r/r' (siendo $v = 1,5$ y $r = 3$) obteniéndose finalmente el valor de

$$p = 1,09 \text{ g.}$$

Por su parte la velocidad del registro es $v = 12,5$ mm/min que para la sensibilidad del papel (0,1 g/cm) corresponde a velocidad límite de pesada de $F = 2,08 \cdot 10^{-3}$ gr/seg.

El tiempo correspondiente sería:

$$\frac{P}{F} = t = 524 \text{ seg.}$$

$$\text{Y para: } \eta = 1 \cdot 10^{-2}$$

$$h = 20$$

$$D - D' = 4$$

$r = 6,63 \cdot 10^{-3}$ cm, es decir un ϕ de partículas de 133μ .

Queda pues cubierta por la limitación anterior. Además los materiales pulverulentos generalmente no presentan una distribución homogénea, principalmente los precipitados que obedecen a fenómenos de formación de tipo estadístico.

Hay que esperar por lo tanto que desde el comienzo de la experiencia se verifique una disminución progresiva del valor de dg/dt en la curva de sedimentación que se registra.

Otra limitación experimental es la dificultad de establecer el equilibrio en la balanza al comienzo del ensayo, debido a que la sedimentación se inicia antes de llenar completamente los cilindros y la cantidad de material que se deposita en un principio es imprevisible en un régimen turbillonario, como el inicial. Una solución se encuentra en eliminar gruesos con el tamiz de luz de malla más fino y establecer el equilibrio durante un tiempo que corresponda a un tamaño inferior a los controlados.

5) Interpretación de las curvas.

Para deducir la distribución granulométrica a partir de una curva de sedimentación (fig 10), hay que tener en cuenta, que esta curva es una imagen de la sedimentación real, en el sistema de pesada hidrostática que se registra.

En este sistema imaginario, la tangente dp/dt expresa la variación de peso con el tiempo, en un momento dado y

$$t \cdot dp/dt = \overline{BC}$$

representa la velocidad uniforme a la que sedimentan las partículas, según la ley de Stokes, para un tiempo t y a la altura h de sedimentación (fig. 9).

Por otra parte, en el segmento \overline{AD} , cuya medida P expresa el peso total de material sedimentado en un tiempo infinito, \overline{BC} representa la proporción correspondiente a las partículas que sedimentan a esa velocidad y siendo p el peso de partículas que han sedimentado en el tiempo t , el peso de partículas inferiores (pesos acumulados), será

$$AB = Ac - BC = p - t \cdot dp/dt$$

En virtud de la proporcionalidad existente entre esta imagen y el objeto real, la relación entre \overline{AB} y el peso total \underline{P} es la misma que la de los porcentajes reales acumulados y 100, o sea

$$\frac{\overline{AB}}{P} = \frac{\%}{100}$$

resultando para los % acumulados de los tamaños superiores al considerado, la expresión

$$\% = \overline{AB}/P \cdot 100$$

y para los inferiores a cada tamaño

$$\% = 1 - \overline{AB}/P \cdot 100$$

Debido a la dificultad de deducir el valor de \underline{P} , lo que se hace en la práctica es calibrar las intersecciones (B), de las tangentes a los sucesivos puntos de la curva de sedimentación, con el eje vertical \overline{AD} de iniciación de los tiempos.

El calibrado se lleva a cabo mediante una determinación granulométrica, aplicando un método directo, que en el caso presente ha sido el de la Pipeta de Andreasen. La correspondencia hallada se puede aplicar a la interpretación de todas las curvas de sedimentación obtenidas con el mismo tipo de materia prima.

b - Determinación granulométrica de contraste con la Pipeta de Andreasen.

Basada en el mismo principio que el método de la Balanza de sedimentación, se diferencia de éste en que los conteni-

dos de partículas inferiores a cada tamaño se determinan por pesada directa del residuo seco de muestras extraídas a la altura h (fig. 11) y en los tiempos t . El cálculo de éstos se hace a partir de la ley de Stokes.

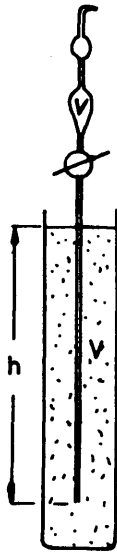


FIGURA 11

Otra diferencia es que la altura h varía de una toma a otra y ha de ser medida después de cada extracción. Existen diseños especiales que permiten modificar la altura y con ello reducir los tiempos de determinación, en los tamaños finos.

La agitación, normalmente, se hace de modo manual, en el momento de empezar la experiencia, empezando a contar los tiempos, después de apoyar la probeta y cesar la turbulencia. No obstante se suele establecer previamente la dispersión con agitación mecánica

por volteo o vibración.

Para el cálculo de los porcentajes a partir de los residuos secos, ha de tenerse en cuenta que siendo p el peso seco de la muestra extraída y v el volumen de dicha extracción

$$\frac{p}{v}$$

es la concentración de los tamaños inferiores al correspondiente,

según la Ley de Stokes, a la altura h y tiempo t . Multiplicando este valor por el volumen total de la dispersión, V_s , el contenido real de tamaños inferiores será

$$\frac{p}{v} \cdot V_s$$

Y expresándolo como fracción del peso total P de la muestra dispersada y refiriéndolo a 100 gr de sustancia resulta para los porcentajes acumulados menores que cada tamaño

$$\% = \frac{p V_s}{v} \cdot \frac{100}{P}$$

Como siempre, se supone que las series hipotéticas de partículas de cada tamaño, sedimentan a velocidad uniforme, conservando entre sí sus distancias relativas y además, que todos los tamaños superiores al dado por el tiempo t han rebasado la altura h del orificio de extracción.

En las determinaciones granulométricas con la pipeta de Andreasen se empleó el mismo cilindro termostatado de la balanza de sedimentación así como el sistema de agitación por aire y vaciado.

El contraste se realizó sobre una muestra de diuranato amónico precipitado con NH_3 , filtrado y pesado en las condiciones expuestas, para evitar la aglomeración. Se seleccionaron los tamaños de 3, 4, 7,5, 10, 15 y 20 micras, tomándose muestras de 10 cm^3 en crisoles tarados que se secaron en estufa a 105° . Las alturas h de sedimentación se determinaron en un ensayo previo.

El resultado de la determinación con la Pipeta de Andreasen es el de la figura 12 y la curva de sedimentación del mismo producto, registrada en la balanza, la de la fig. 13 . En esta última se han trazado las tangentes para definir las ordenadas L de los puntos de intersección, para los tamaños seleccionados. Debajo de la curva se han tabulado estos valores y los de los porcentajes hallados en la Pipeta de Andreasen.

La representación en coordenadas rectangulares de los porcentajes correspondientes a cada valor de L dió un conjunto de puntos alineados, por lo que se podía suponer una relación lineal entre las variables $\%$ y L .

Ajustada por los mínimos cuadrados, la recta de regresión resultó ser

$$y = 0,758 x + 7,13$$

que se representó en el diagrama de la figura 14 y que ha servido de base para deducir los valores porcentuales de las curvas acumulativas que aparecen en la Memoria.

ii) Determinación de superficies.

Señalada en los primeros capítulos la importancia de la superficie, como camino de difusión, en el proceso de sinterización de polvos, se comprende que la determinación del área superficial del UO_3 y de los productos intermedios de su historia previa, sea necesaria para definir sus características y seleccionar el proceso.

Las dificultades de medida de esta magnitud en los polvos, hacen que los métodos existentes tengan limitaciones es-

Muestra: ADU. I-C

Volumen pipeta Vp: 630 cc

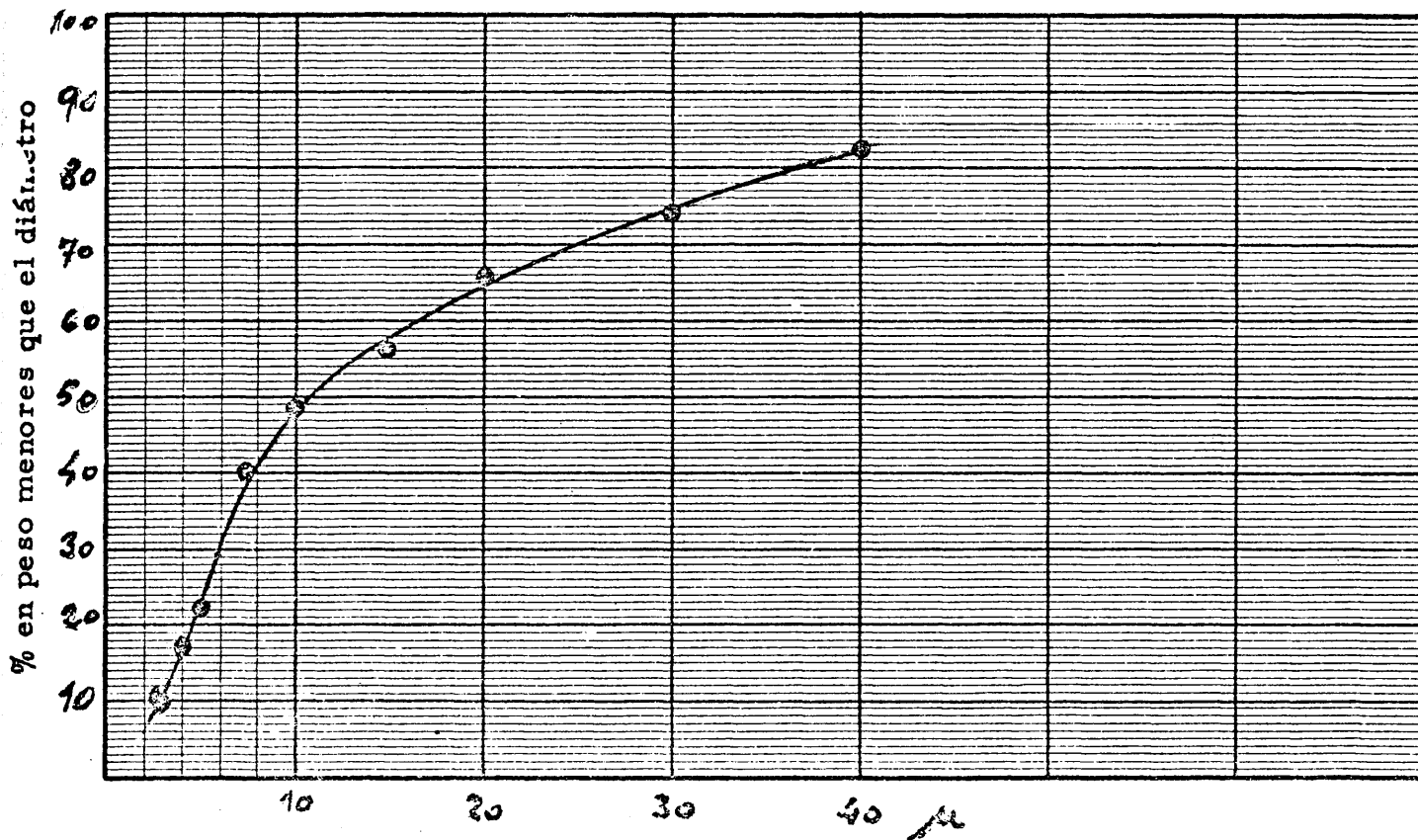
Dispersante: Hexametáfosfato sódico (calgón) 0.5%

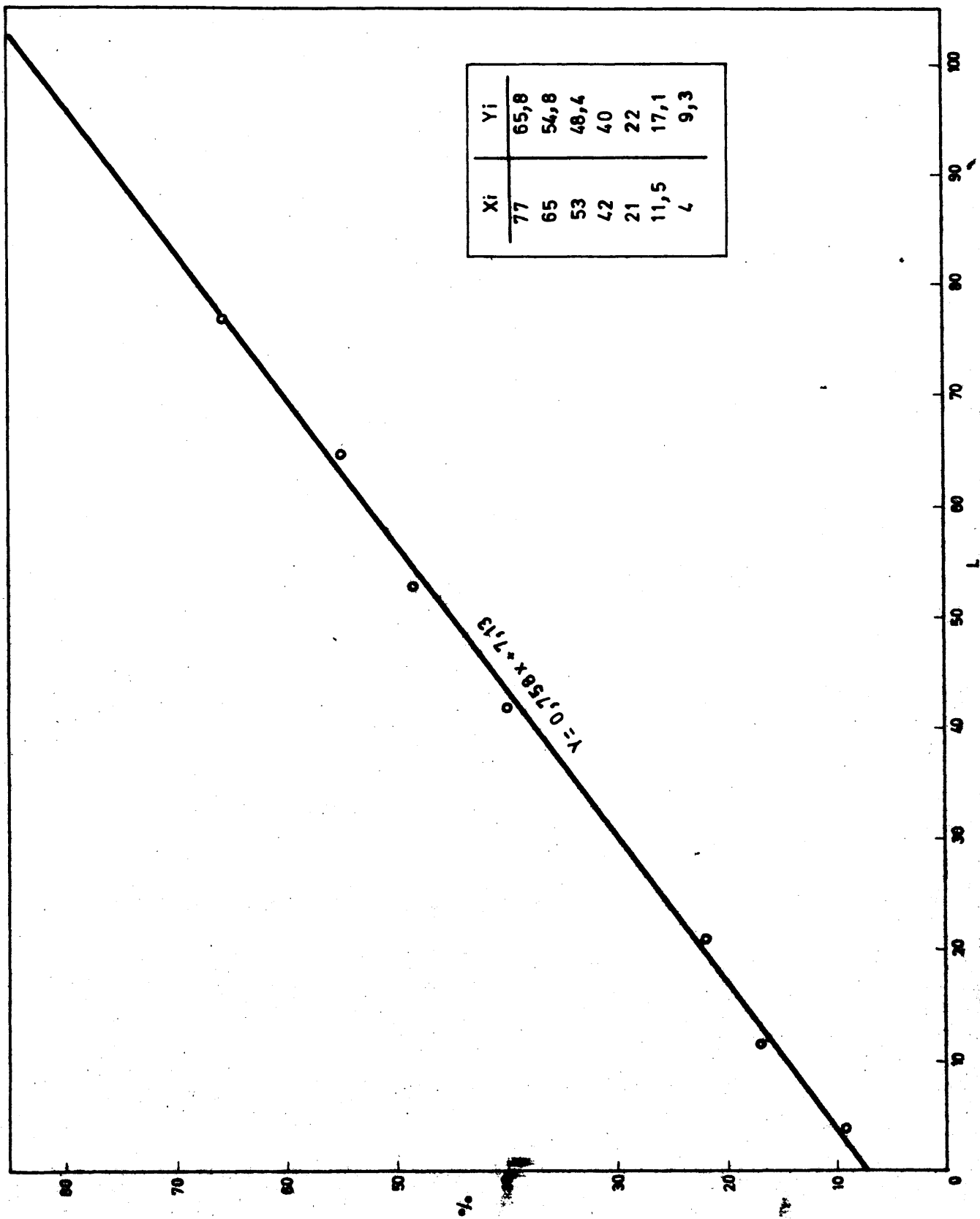
Agitación: Con aire, en el cilindro en llave inferior peso muestra p: 5 gm.

Historia previa:

+ calgón
= 0.5029

Crisol	Tiempo	Altura	Peso crisol	Peso crisol con muestra	Peso muestra	Tamaño partícula μ	% = $\frac{V_p \cdot d}{10} \cdot \frac{100}{p}$	Observaciones.
1	57s	20	12'5120	12'5878	0'0679	40	82'7	
2	1 ^m 40 ^s	196	12'3434	12'4125	0'0614	30	74'2	
3	3 ^m 40 ^s	192	10'5243	10'5867	0'0545	20	65'8	
4	6 ^m 26 ^s	188	10'2076	10'2613	0'0458	15	54'8	
5	14 ^m 4 ^s	184	12'9221	12'9707	0'0407	10	48'4	
6	24 ^m 38 ^s	180	12'3483	12'3903	0'0341	7.5	40'0	
7	53 ^m 49 ^s	176	12'1431	12'1708	0'0198	5	22'0	
8	1 ^m 22 ^m 1 ^s	172	11'2637	11'2876	0'0160	4	17'1	
9	2 ^m 22 ^m 32 ^s	168	10'9588	10'9764	0'0097	3	9'3	
10								





RECTA DE TARADO PARA EL CALCULO DE LOS %

FIG. 14

pecíficas que dan lugar a ciertas discrepancias en los resultados.

La primera limitación se refiere a su alcance en la determinación superficial, que da lugar a la siguiente clasificación (Tabla VI). Las definiciones siguientes son por lo tanto imprescindibles:

Superficie geométrica expresada por la medidas de parámetros lineales. Superficie externa que comprende el área real de las partículas, con excepción de los poros y rugosidades interiores. Superficie total referida a toda la interfase del sólido con el medio externo.

TABLA VI - METODOS DE MEDIDA DE SUPERFICIE.

Medida	Métodos
Superficie geométrica	Sedimentación, microscopia óptica, microscopia electrónica.
Superficie externa	Permeabilidad (a presión constante).
Superficie total	Adsorción gaseosa, adsorción de trazadores radiactivos, rayos X (dispersión de ángulos mínimos) y permeabilidad a presión variable.

Es conveniente definir también el factor rugosidad, como la relación

$$S.\text{total}/S.\text{externa}$$

El alcance y precisión de estos métodos para definir la superficie, condiciona la utilización de cada uno, como métodos de control en los procesos de sólidos.

En el caso particular del control superficial del UO_2 , lo que interesa determinar es la superficie total, puesto que toda ella interviene en la sinterización. De los métodos citados para este alcance de medida se han empleado los de adsorción gaseosa.

a - Fundamento y aplicación de los métodos de adsorción gaseosa.

Los métodos de adsorción gaseosa son, de todos los de medida de determinación de superficies, los más empleados y los que han tenido un mayor desarrollo experimental en su puesta a punto y aplicación. Su fundamento depende de dos hechos, - de la existencia de una adsorción específica y ponderable de los sólidos para ciertos gases a temperaturas bajas, y - de la posibilidad de asignar esta adsorción a una capa monomolecular, para deducir, en función del volumen ocupado por la molécula gaseosa, la superficie real del sólido sobre la que se ha repartido.

El primer hecho fue ya conocido desde la observación de Benton (17) en 1.926, de adsorción de CO por el platino, y el segundo expuesto por este mismo y White (18) analizando la isoterma de adsorción de un catalizador de hierro, en la que se obtenían unos escalones bruscos de discontinuidad, sobre la típica forma de S de la curva. Su hipótesis de que estos escalones podían corresponder a la iniciación de una

nueva capa monomolecular de átomos del adsorbato, fue luego completada en el estudio de las isothermas de adsorción de diversas sustancias.

No obstante, el fundamento real del método desarrollado hoy para la medida de las superficies específicas de polvos. no se basa sobre la existencia de estos escalones que desaparecieron al introducir en los diagramas las correcciones correspondientes a los gases reales.

En lugar de esto, se observó la linealidad de un tramo de la curva en una longitud apreciable y sobre ella se basó la posible existencia de una capa monomolecular. La nueva hipótesis tuvo una confirmación en la proporcionalidad también observada, de la longitud de dicho tramo con el volumen molecular del gas adsorbido y ello condujo a una nueva suposición, de que el punto de comienzo de la línea correspondía al de iniciación de una capa en el proceso de adsorción.

Este primer intento, de basar un método de determinación sobre la existencia de este punto, llamado en la literatura punto B, fracasó al encontrarse gases en los que ya desde un principio se obtenía un diagrama lineal.

Una nueva interpretación, fue desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (19), que, en su aspecto cuantitativo, condujo al método de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, conocido como "método B.E.T."

Los dos métodos aplicados en este trabajo han sido desarrollados y puestos a punto hoy en distintos equipos, dotados de servicios y automatismos, para su simplificación experimental,

tienen el mismo fundamento y expresión matemática análoga.

Se basan, en última instancia, en la teoría de adsorción en capa de Langmuir (20). Freudlich (21) y Polanyi (22) habían desarrollado teorías paralelas con anterioridad, para la adsorción gaseosa, que fracasaron en su aplicación y generalización.

La ecuación de Langmuir tiene su fundamento en el postulado del equilibrio dinámico, supuesto en la cinética de evaporación-condensación (o desorción-adsorción).

Su expresión general es:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{k \cdot P}{1 + k \cdot P}$$

donde V/V_m , es la fracción de volumen molecular adsorbido (V = volumen adsorbido, V_m = volumen molecular), y k es una constante de proporcionalidad, que se ha introducido en la deducción de la fórmula para sustituir por la presión de adsorción P los parámetros cinéticos del equilibrio dinámico.

En orden a su representación gráfica, la ecuación de Langmuir se pone en la forma

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{k \cdot V_m} + \frac{P}{V_m}$$

Introduciendo el concepto de energía de superficie en un número infinito de capas, Brunauer, Emmett y Teller, llegaron a la expresión

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1) P}{V_m c P_0}$$

donde P es la presión de adsorción, P_0 la de saturación del gas adsorbido y c una constante que define la energía de adsorción de red.

En la ecuación anterior c y V_m son valores permanentes del sistema y por tanto se pueden introducir dos constantes

$$\alpha = \frac{c-1}{V_m c} \quad (\text{I}) \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{V_m c} \quad (\text{II})$$

transformándose en

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \alpha \frac{P}{P_0} + \beta$$

Ecuación lineal de la forma general $y = ax + b$, que corresponde al tramo recto de adsorción de la isoterma.

(I) y (II) son pues las expresiones del coeficiente angular y la ordenada en el origen de la recta, en la que

$$\underline{x} \text{ es } \frac{P_0}{P} \quad \text{e } \underline{y} \text{ es } \frac{P}{V(P_0 - P)} .$$

La validez de esta linealidad está en el caso del nitrógeno en la región de 0,05 a 0,30 de presión relativa.

El cálculo de la superficie específica (Se) a partir de la ecuación se hace del modo siguiente:

a) Determinación de V_m .

Despejando c en la expresión (I), se obtiene

$$c = \frac{1}{V_m \beta}$$

y sustituyendo en la ecuación (II)

$$\alpha = \frac{\frac{1}{V_m \beta} - 1}{V_m \frac{1}{V_m \beta}} = \frac{1}{V_m} - \beta$$

de donde

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

b) Deducción de la superficie de adsorción (S) a partir de V_m .

Para ello, si σ es el área ocupada por una molécula y n es el número de moléculas que hay en 1 ml., la densidad en la superficie del sólido, que alcanza el gas adsorbido (S_o) será

$$S_o = n \cdot \sigma$$

n y σ se pueden calcular en función del número de Abogadro

$$n = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ (moléculas)}}{22.414 \text{ (ml)}}$$

$$\sigma = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M}{4 N d^2} \right)^{2/3}$$

siendo M el peso molecular y d la densidad del adsorbato licuado.

Conocida la densidad S_o , basta multiplicar por V_m , para tener la superficie de adsorción

$$S = S_o \cdot V_m$$

c) Deducción del área superficial específica (S_e).

Esta se obtiene finalmente sin más que dividir la superficie S por el peso W de la muestra empleada en el ensayo

$$S_e = \frac{S}{W}$$

o lo que es igual

$$\frac{S_o V_m}{W} = \frac{n V_m}{W}$$

En la determinación de superficies específicas de polvos de UO_2 y los óxidos intermedios de su proceso de obtención, se han empleado dos procedimientos, materializados en dos equipos diferentes, aunque basados en la ecuación y cálculos expuestos anteriormente, como ya se indicó.

a - Método B.E.T., clásico, de medida de área superficial.

Este método, se puso a punto para realizar los estudios previos que se presentan en este trabajo (23) y posteriormente se sustituyó por el método de flujo continuo que se discute

más adelante.

La fotografía y esquema del equipo son los de las figuras 15 y 16.

La característica típica de este método, es que el N adsorbido se deduce por medida directa de las presiones y volúmenes del gas, puesto en contacto con el polvo problema, a la temperatura del nitrógeno líquido. Las presiones se miden mediante un manómetro de mercurio (3) y los volúmenes enrasando con este líquido los bulbos calibrados de la bureta termostata (2).

Junto al bulbo de muestra (4) hay un termómetro de gas (oxígeno), que se ha construido por descomposición a vacío de óxido de mercurio, rojo. El N puro para las adsorciones se contiene en un recipiente de vidrio (1), y en otro recipiente análogo (6) se dispone de He para la determinación del "espacio muerto", o volumen que hay que descontar durante las medidas volumétricas del nitrógeno.

El método operatorio se puede resumir del modo siguiente:

1) Desgasificación .- Operación ineludible en todos los casos, para asegurar que el N adsorbido ha recubierto toda la superficie. Se efectúa a vacío de 10^{-4} mm Hg y de 100 a 400° durante un tiempo que depende de las características del polvo.

2) Determinación del espacio muerto.- La propiedad del He de no ser adsorbido por la superficie del sólido, permite determinar este factor. Para ello, se introduce el gas previamente determinados su volumen y presión con los bulbos y manómetro, en el espacio vacío donde está el polvo problema.

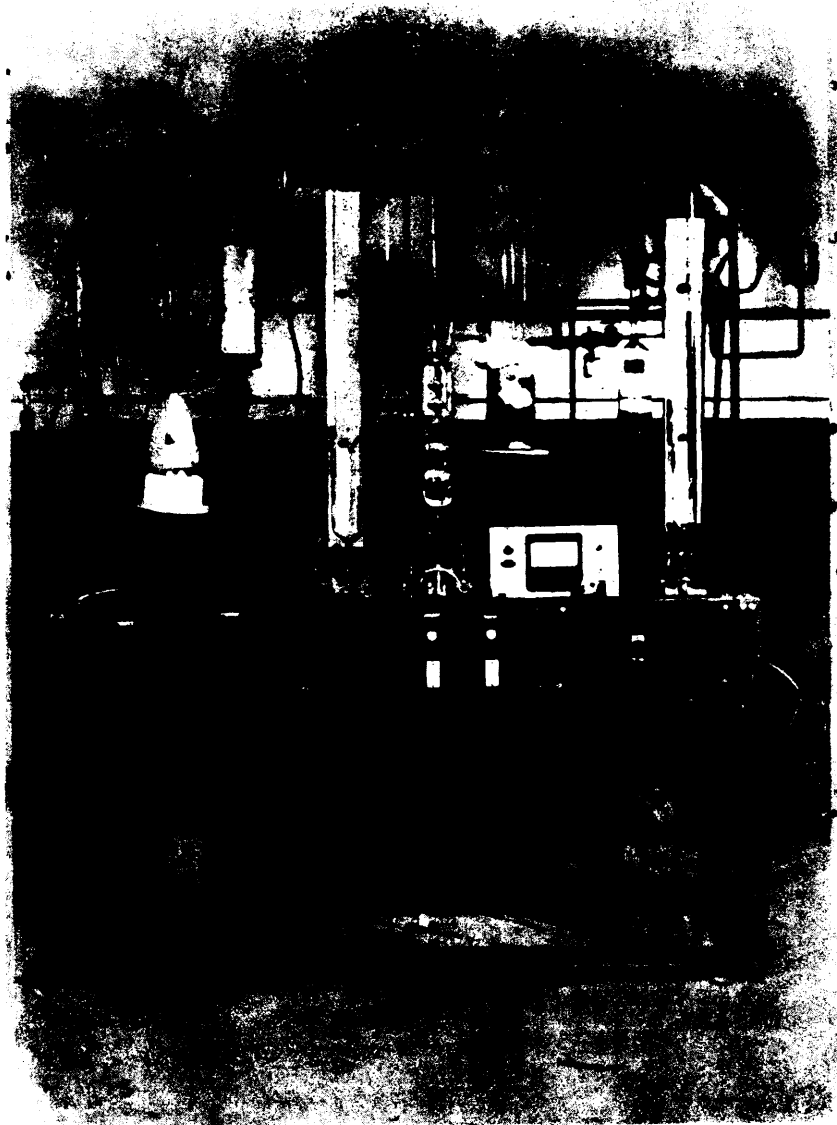
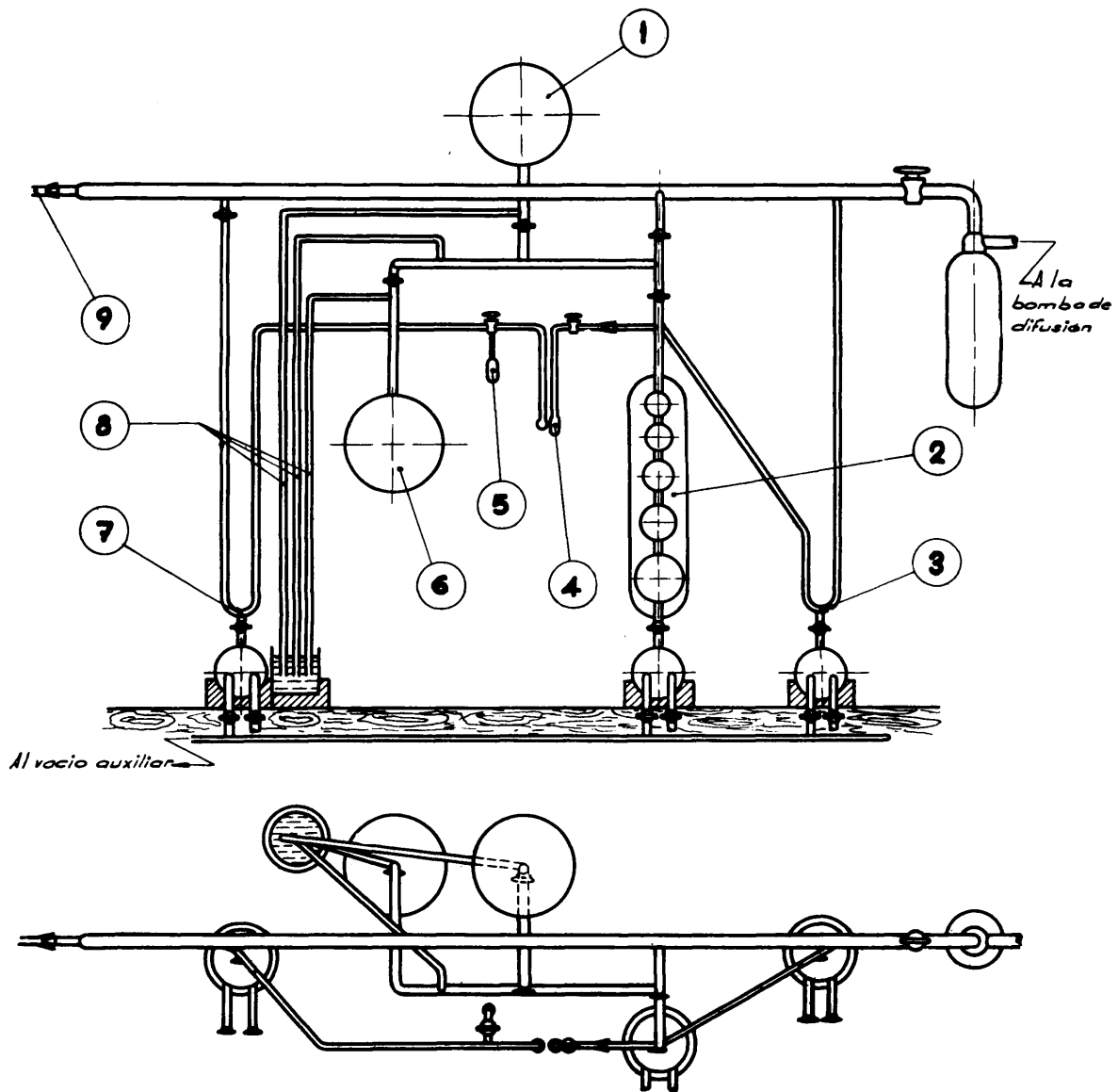


FIGURA 15 - Equipo BET de medida de superficies específicas.



- | | |
|--|--|
| 1.- Recipiente de N_2 | 5.- Recipiente de O Hg para llenado de O_2 del termom. |
| 2.- Bureta de cinco bulbos | 6.- Recipiente del Helio |
| 3.- Manómetro | 7.- Manómetro termométrico |
| 4.- Bulbo de muestras | 8.- Tubos barométricos de Hg |
| 9.- Lugar de colocación de la pieza n°4 para desgasificación | |

FIGURA 16 - Esquema del equipo BET.

3) Medida de las adsorciones. - Vuelto a recuperar el vacío, se deja entrar N que se pondera de igual forma que el He.

La medida se hace antes y después de introducir el recipiente con la muestra en un vaso Dewar con nitrógeno líquido.

Se suelen realizar por lo menos cuatro determinaciones, correspondientes a los volúmenes de los cuatro bulbos, de forma que se obtienen al final cuatro puntos para definir, con más precisión, el tramo recto de la isoterma.

Los enrasas con mercurio se hacen mediante la ayuda de un vacío adicional.

b - Método del flujo continuo, de Nelsen y Eggerstsen (24).

Las diferencias fundamentales existentes entre este método y el B.E.T. clásico son:

- a) La desgasificación se verifica en corriente de gas He.
- b) Las adsorciones se hacen así mismo en corriente gaseosa, empleando una mezcla estabilizada de $N_2 + He$.
- c) La medida del N_2 adsorbido se define por el cambio en la composición del flujo estabilizado, que se determina por cromatografía de gases, mediante una célula conductimétrica.

El aparato empleado en este caso fué un equipo automático "Sorptometer" - Mod. 212B - Perking Elmer"(fig. 17).

Este equipo dispone de un registrador gráfico, donde se reflejan las curvas de adsorción y desorción y un Integrador digital, que proporciona la medida del área de los picos correspondientes.

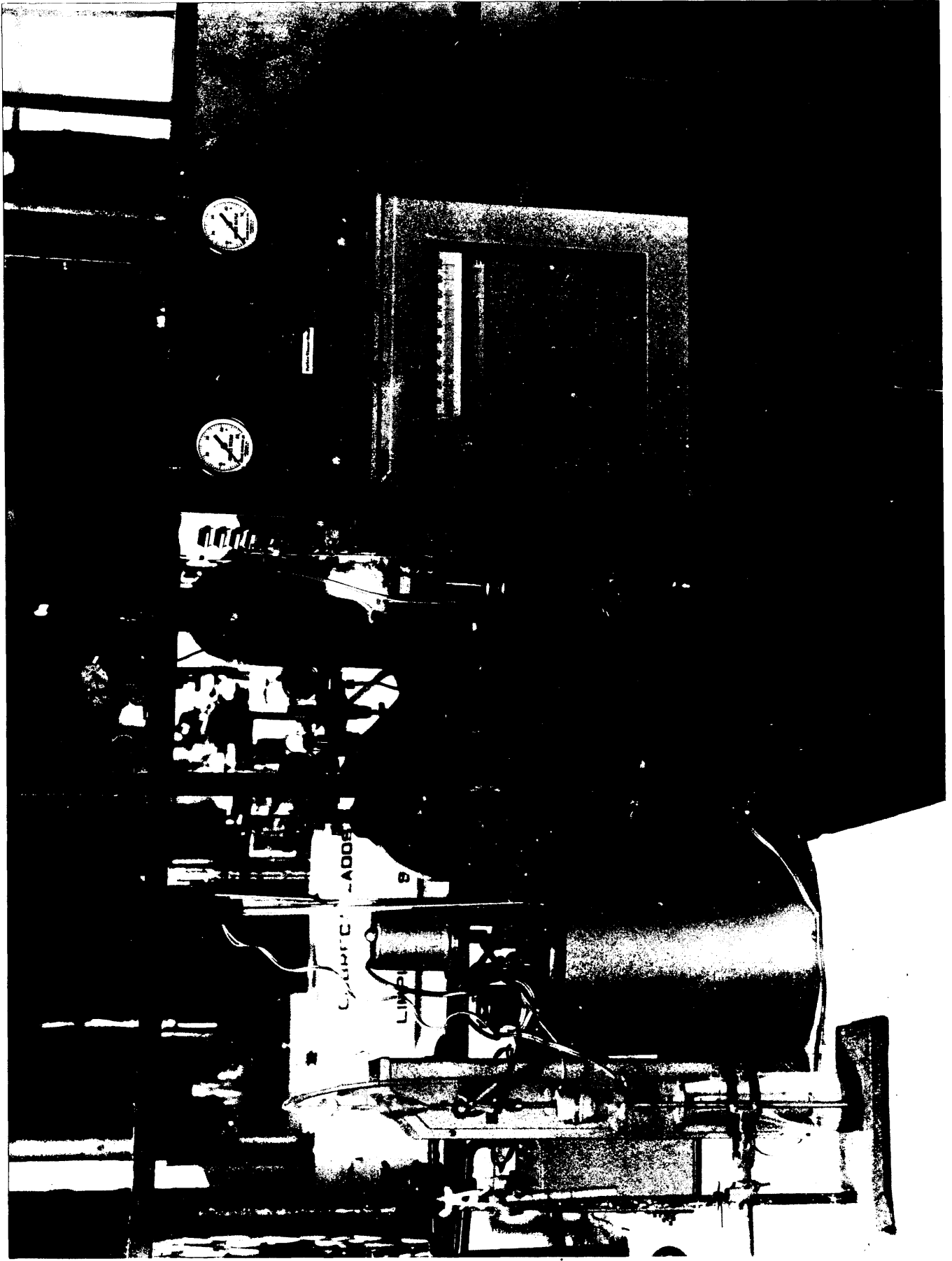


FIGURA 17 - Equipo de medida de superficies específicas por el método de flujo continuo.

Dado el carácter relativo de la medida que se obtiene por este procedimiento, se dispone de unos tubos de volumen calibrado, mediante los cuales se introduce, en la corriente estabilizada de $N_2 + He$, una cantidad medida de N_2 que sirve de contraste para los cálculos.

La medida de la temperatura del baño de nitrógeno líquido se hace mediante un manómetro de presión de saturación de nitrógeno.

Es posible realizar determinaciones sucesivas de adsorción. Para ello se requiere que las muestras se hallen desgasificadas previamente, lo que se puede realizar en hornos que contengan los tubos de muestra conectados en serie en la misma corriente de He. La desgasificación se realiza siempre en una corriente muy pequeña, que se detecta con una burbuja de jabón. La corriente estabilizada de la mezcla, se mide también mediante una burbuja de jabón, pero, en este caso, por el movimiento de ésta a lo largo de un tubo calibrado de vidrio.

El equipo dispone también de mecanismos atenuadores de las respuestas conductimétricas, con el objeto de acomodar la determinación a distintos valores de la superficie de los polvos. A pesar de esto, se debe emplear en todo caso una cantidad de sustancia que se acomode, en orden de magnitud de su superficie específica, al intervalo de determinación del aparato.

En las figuras 18 y 19 se muestran las hojas de cálculo de dos determinaciones realizadas por los dos métodos anteriores, exponiéndolas como modelo de los ensayos realizados para este informe.

FIGURA 19 - DETERMINACION DE S.E. CON EL APARATO BET.

MUESTRA: Urania.

P.: 36,8722 - 35,2665 = 1,6057

Lec- tura.	Bul- bo	Gas	Mues- tra	Pre- sion	T ^a .bu- reta.	T ^a .Am- biente.	Pres. correg.	Pres. O ₂
1	4	He	off	85,0	17,6	18,0	84,6	
2	3	"	"	150,5	17,7	18,0	149,9	
3	3	"	on	82,0	17,7	18,0	81,6	15,20
4	2	"	"	103,0	17,8	17,8	102,5	15,20
5	4	N ₂	off	111,5	17,8	18,0	111,0	
6	5	"	"	60,5	17,8	18,0	60,2	
7	5	"	on	42,0	17,9	17,8	41,8	15,20
8	4	"	"	64,5	17,9	18,0	64,2	15,20
9	3	"	"	90,0	17,9	18,0	89,6	15,20
10	2	"	"	112,0	18,0	18,0	111,5	15,20

Espacio muestra corregido, media de 2 determinaciones: 0,0595

N₂ introducido corregido, media de 2 determinaciones : 13,97 cc.

Adsorciones: 1,78 cc. 2,05 cc. 2,23 cc. 2,30 cc.

P₀ = 746

P	41,8	64,2	89,6	111,5
P ₀ - P	704,2	681,8	656,4	634,5
V	1,78	2,05	2,23	2,30
(P ₀ -P)V	1.253,48	1.397,69	1.463,77	1.459,35
P/(P ₀ -P)V	0,0333	0,0459	0,0612	0,0764
P/P ₀	0,0560	0,0861	0,1201	0,1495

Deducida de los cuatro puntos la recta $P/V(P_0-P) = \alpha P/P_0 + \beta$

Ordenada = 0,0246

Pendiente = 0,4694

V_m = 2,0243


$$S_e = \frac{1}{0,0246 + 0,4694} = 5,5 \text{ m}^2/\text{g.}$$

0005

049

906

200

Figure 19 "Sorptionmeter" 

DETERMINACION DE SUPERFICIE ESPECIFICA

Muestra: ESTO A
 Fecha: 12-1-68
 Tiempo desgasificacion: 8
 Temp. desg.: 1
 Historia previa:
 a) Precedencia
 b) Ensayos: I, II, III, IV
 d) Observaciones

t_c	60,7
t_i	43,7
$t_c - t_i$	17,-
R	60,7
P_0	712
	712

$= 0,2801 \times 1,0000$

X · Acal

$0,2801 \times 906$

253,72
2322,80

0,2801
0,1493

$1/\alpha \cdot S_0 = 2,56 \times 4,37$

11,19
1,0534

$S = 10,62$

Ades Vcal(1-x) $2200 \times 1,4668 \times 0,7199$

R_{+m}	355077
R	344543
P_m	1,0534

Debido al conocimiento más general de los métodos precedentes y al hecho de haberse utilizado equipos ya montados, se omite el fundamento y descripción de algunos, señalando exclusivamente las características específicas de los ensayos.

iii) Análisis micrográfico.

La micrografía óptica y electrónica se han utilizado para la caracterización de los polvos.

Para el control granulométrico y morfológico de los aglomerados de precipitación y de los óxidos resultantes, se empleó un microscopio de transparencia, con cuya iluminación se midieron los tamaños de partículas. En este ensayo se usó un ocular micrométrico y una reglilla de tarado para los objetivos.

Las micrografías en color fueron realizadas en el Laboratorio de Mineralogía de la J.E.N. En este caso se empleó luz reflejada.

El control micrográfico electrónico se llevó a cabo en un microscopio del Instituto Daza de Valdés, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Se empleó el procedimiento de réplica sobre carbón y una ampliación de 30.000 A.

iv) Análisis estructural.

Se aplicó el método de Difracción de Rayos X de Debye-Sherrer, utilizando un equipo dotado de registrador goniométrico.

Los difractogramas se realizaron en el Grupo de Metalurgia Física de la División de Metalurgia de la J.E.N.

v) Análisis térmico.

La termogravimetría ha sido ya empleada al definir la isoterma de secado del diuranato amónico a 105° (fig. 7). En el mismo registro aparecen también las curvas de análisis termico-diferencial (A.T.D.), así como la termogravimetría diferencial. Todas ellas se registran simultáneamente en el aparato empleado.

Fundamento y descripción del método A.T.D.

Este método refleja las variaciones energéticas (cambios exotérmicos y endotérmicos) del material pulverulento sometido a un programa de temperaturas.

Su aplicación, complementa el resultado del análisis termogravimétrico, en el que se reflejan únicamente los cambios ponderales. El A.T.D. tiene un alcance más profundo en la caracterización, puesto que registra cualquier cambio físico, químico o estructural, aunque no se obtenga en él una variación ponderal. Por su parte la termogravimetría proporciona en este aspecto ponderal una medida cuantitativa y discrimina respecto a la naturaleza del cambio expresado por el A.T.D.

La definición y naturaleza del A.T.D. se expresa en la figura 20.

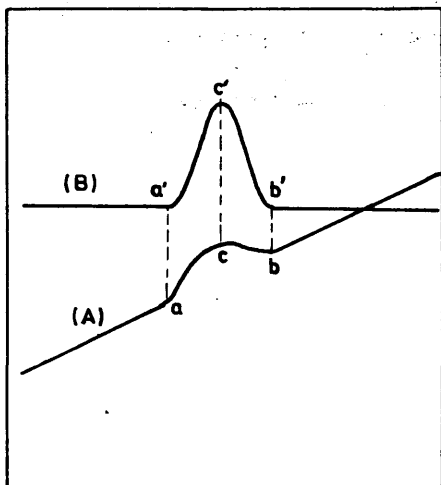


FIGURA 20

Si (A) es, por ejemplo, la curva que expresa la variación real de la temperatura de una muestra sometida a una elevación constante de temperatura y que experimenta un cambio exotérmico (oxidación por ejemplo), en el intervalo a b, la curva a' b' derivada de la anterior es, el diagrama A.T.D. del proceso. El hecho de que esta curva derivada

proporcione mayor información, se basa en lo siguiente:

- a) La existencia de una mayor precisión en el pico que corresponde al máximo de intensidad de la reacción.
- b) La posibilidad de conseguir, mediante la integración del área del pico a'o'b', un valor relativo de la energía desarrollada.

Del mismo modo se podría definir un pico endotérmico (evaporación, deshidratación, etc.), con la diferencia de que la curva, en este caso, se dirigiría hacia abajo.

Los artificios que emplea el método A.T.D. para el registro de las variaciones de temperatura, se pueden deducir de la exposición de los elementos que componen un equipo de determinación, y que con (fig. 21):

- (a) Termo-par diferencial, formado por dos termopares en oposición, unidos por un elemento común, que recoge las diferencias de temperatura entre la muestra (b) y un material inerte (c) que se toma como patrón.

- (b) El bloque metálico o cerámico, que homogeniza la temperatura de referencia y contribuye a recuperar el equilibrio térmico entre los pocillos que sirven de alojamiento a la muestra y la sustancia patrón respectivamente.

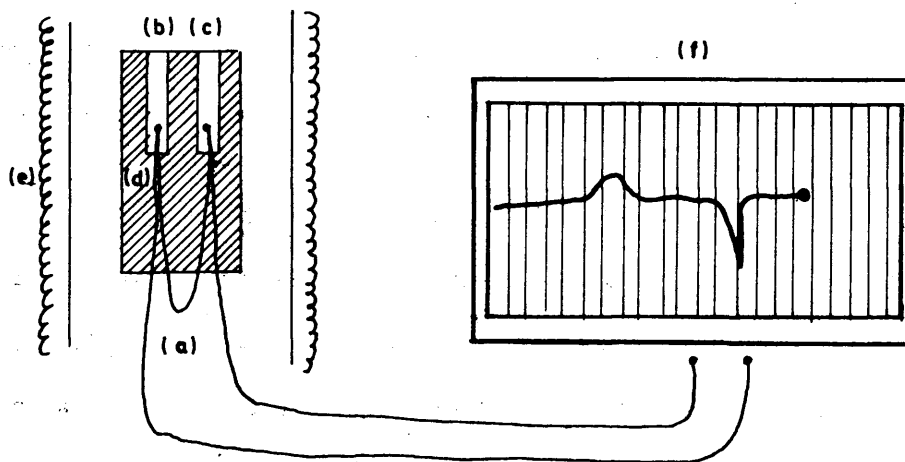


FIGURA 21

- (c) El horno, dotado de un sistema de programación para obtener una elevación lineal de la temperatura.
- (d) El registrador gráfico donde se dibujan las curvas térmico diferenciales.

En cuanto a los equipos empleados en el estudio actual, se empleó en principio uno construido en el Grupo de Urania, según el diseño del Dr. Aleixandre (25) y que consta de un bloque de Ni de 2, 3, 4 cm., con dos pocillos de 10 mm. de ϕ y 10 mm. de profundidad, teniendo la misma distancia entre ellos.

El termopar diferencial se introduce mediante tubos refractarios en los pocillos, así como la cabeza de otro termopar que registra la temperatura del bloque, a la que se refiere el programa. El bloque está alojado en un soporte semicilíndrico de porcelana, que sirve a la vez de tapa del horno y por el que se conducen las salidas de los termopares.

El horno es de mufla cilíndrica de tubo de porcelana de circón, sobre la que se coloca la resistencia de nicrom V en arrollamiento antiinductivo.

Se empleó un autotransformador para la realización del programa de temperaturas y un registrador X Y de potenciales para obtener la curva de A.T.D.

El otro equipo empleado y en el que se han obtenido los registros expuestos en este informa, es un aparato de determinación simultánea A.T.D. - T.G. - T.G.D., como ya se indicó anteriormente, obteniéndose a la vez un diagrama T.G. exponencial, que se aplica en determinados cálculos ponderales.

vi) Determinación de densidades.

En los puntos preliminares se indicó que la densidad aparente de las pastillas sinterizadas, es una especificación fundamental de los combustibles, exigiéndose un valor próximo a la densidad teórica del UO_2 , por razones de criticidad y de retención de gases de fisión. Por su parte la densidad de los comprimidos es necesario controlarla a causa de la estrecha relación que tienen con la calidad final de las pastillas.

En el trabajo que aquí se expone, se han aplicado tres definiciones de densidad aparente diferentes, por la estimación del volumen y método de efectuar el cálculo.

A) Densidad geométrica, en la que el volumen se define por medidas lineales de diámetros y longitudes de pastillas.

B) Densidad de volumen, que se refiere al de la pastilla

con la inclusión de la porosidad abierta.

- C) Densidad aparente, propiamente dicha, en la que se toma el volumen real de la pastilla a partir de la interfase superficial con el medio exterior y por lo tanto excluye la porosidad abierta.

a - Densidad de los comprimidos.

Se realizaron dos tipos de controles de densidad con los comprimidos, uno a pié de prensa para el contraste de la densidad en relación con la puesta a punto del pastillado y otro más preciso aplicado en las investigaciones de la dependencia de la densidad de crudos con la calidad de los sinterizados.

En este último caso se halló el promedio de las medidas de diámetros perpendiculares.

b - Densidad aparente de sinterizados.

En las pastillas sinterizadas se determinaron densidades geométricas, como método rápido de control. En este procedimiento y aún teniendo en cuenta las diferencias en diámetro como consecuencia del efecto "vidrio de reloj" se obtuvieron valores 0,5 a 0,1 % inferiores a los obtenidos por procedimientos de inmersión.

Las densidades aparente y de volumen se determinaron por el método de pesada hidrostática, del modo siguiente:

- 1) El peso en seco (P) de las pastillas se obtuvo, por pesada directa, en una balanza de precisión ($\pm 0,0001$ gr).

2) El peso hidrostático (P_H) se realizó soportando del platillo de la balanza la pastilla sumergida en el líquido de inmersión, mediante un pelo de Mo de 0,2 mm. de ϕ . Previamente se hizo la saturación de las pastillas con el líquido empleado, a vacío de la trompa de agua, hasta cesar el desprendimiento de burbujas.

3) El peso en húmedo (P_F) de las pastillas, previamente saturadas con el líquido de inmersión, se llevó a cabo dentro de un pesasustancias tarado, para evitar la evaporación durante la pesada. Las pastillas se secaron superficialmente mediante un paño ligeramente impregnado.

Obtenidos P_S , P_H y P_F , los cálculos de las densidades respectivas se hicieron mediante las fórmulas:

$$\text{Densidad aparente} \dots\dots = \frac{P_S}{P_H} d$$

$$\text{Densidad de volumen} \dots\dots = \frac{P_S}{P_F - P_H} d$$

Como líquido de inmersión es recomendable emplear uno que sea poco volátil, para evitar variaciones durante la pesada; de viscosidad y tensión superficial bajas para no producir burbujas y de densidad elevada para que ésta sea poco sensible a las variaciones de temperatura.

4. RESULTADOS

4.1. ETAPA DE PRECIPITACION.

Como ya se dijo en el planteamiento, el fin señalado en principio para el estudio de esta etapa es el de la selección de A.D.U. exento de finos, para lo cual se aplicará un diseño experimental de tipo estadístico.

En el punto siguiente se señalan los resultados obtenidos.

4.11. Estudio granulométrico.

4.111. Elección de parámetros.

Entre los parámetros que definen el proceso de precipitación, hay que descartar, en principio, la concentración y el orden de adición de reactivos, por tratarse de un gas. Los restantes: concentración de U, en la solución de nitrato de uranilo, temperatura, velocidad de adición, agitación, geometría del recipiente, pH final, lavado y envejecimiento del precipitado, son demasiados factores para poderlos estudiar conjuntamente en un ensayo factorial ($2^8 \cdot 2$ experiencias en el caso de una sola réplica), teniendo en cuenta el balance experimental y de control.

Por otra parte, el estudio de la naturaleza de los factores aconseja considerar algunos de ellos de modo aislado y en otros es más conveniente fijar unas condiciones prácticas adaptables al fin del trabajo.

Así, analizando estas variables resulta que la geometría del recipiente es difícil de definir, mientras que el envejecimiento del precipitado y el pH final, son factores que no actúan simultáneamente con el proceso, por lo que pueden ser estudiados más tarde.

En cuanto a la concentración, se ha mantenido en este estudio inicial en un nivel práctico de 100 gr U/l.

4.112. Planteamiento de un diseño 2^3 - con réplica.

Los factores estudiados fueron finalmente: temperatura (T), velocidad de agitación (R) y velocidad de adición (V), y los niveles elegidos:

$$T_1 = 45^\circ$$

$$R_1 = 350 \text{ rpm.}$$

$$V_1 = 1,7 \text{ l/min.}$$

$$T_2 = 85^\circ$$

$$R_2 = 500 \text{ rpm.}$$

$$V_2 = 3 \quad "$$

Para la elección de las temperaturas se siguió el criterio de distanciar los niveles asegurando en principio una posible significación, si la hubiera. Para la agitación se eligió el primer nivel en un régimen que permite una cierta clasificación de las partículas. En cuanto a la velocidad de adición V_1 es la única controlable en el equipo empleado siendo V_2 suficientemente significativa en cuanto al tiempo de precipitación, como se comprobó por un ensayo previo.

El diseño quedó planteado del modo siguiente:

	T ₁		T ₂	
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
V ₁	I	b	a	ab
	I'	b'	a'	ab'
V ₂	c	bc	ac	abc
	c'	bc'	ac'	abc'

4.113. Curvas de sedimentación.

Las figuras 22 y 23 son los diagramas correspondientes a dos condiciones de precipitación diferentes (a y abc, del planteamiento anterior), de las 16 efectuadas, que no se acompañan en el texto.

Sobre las curvas se han trazado las tangentes, calculándose mediante la recta de tarado (fig. 14), los % acumulados correspondientes a los tamaños elegidos. Estos fueron los de la serie aritmética de razón $\sqrt[4]{2}$, basada sobre el tamaño de 1μ , que permite un recorrido sensible en el intervalo de tamaños estudiado, a la vez que facilita la representación logarítmica.

Sin embargo, en principio, se realiza una representación normal para hacer consideraciones sobre el habito de las curvas y conseguir, con más seguridad la regresión gráfica de los resultados.

Figura 23. Curva de sedimentación

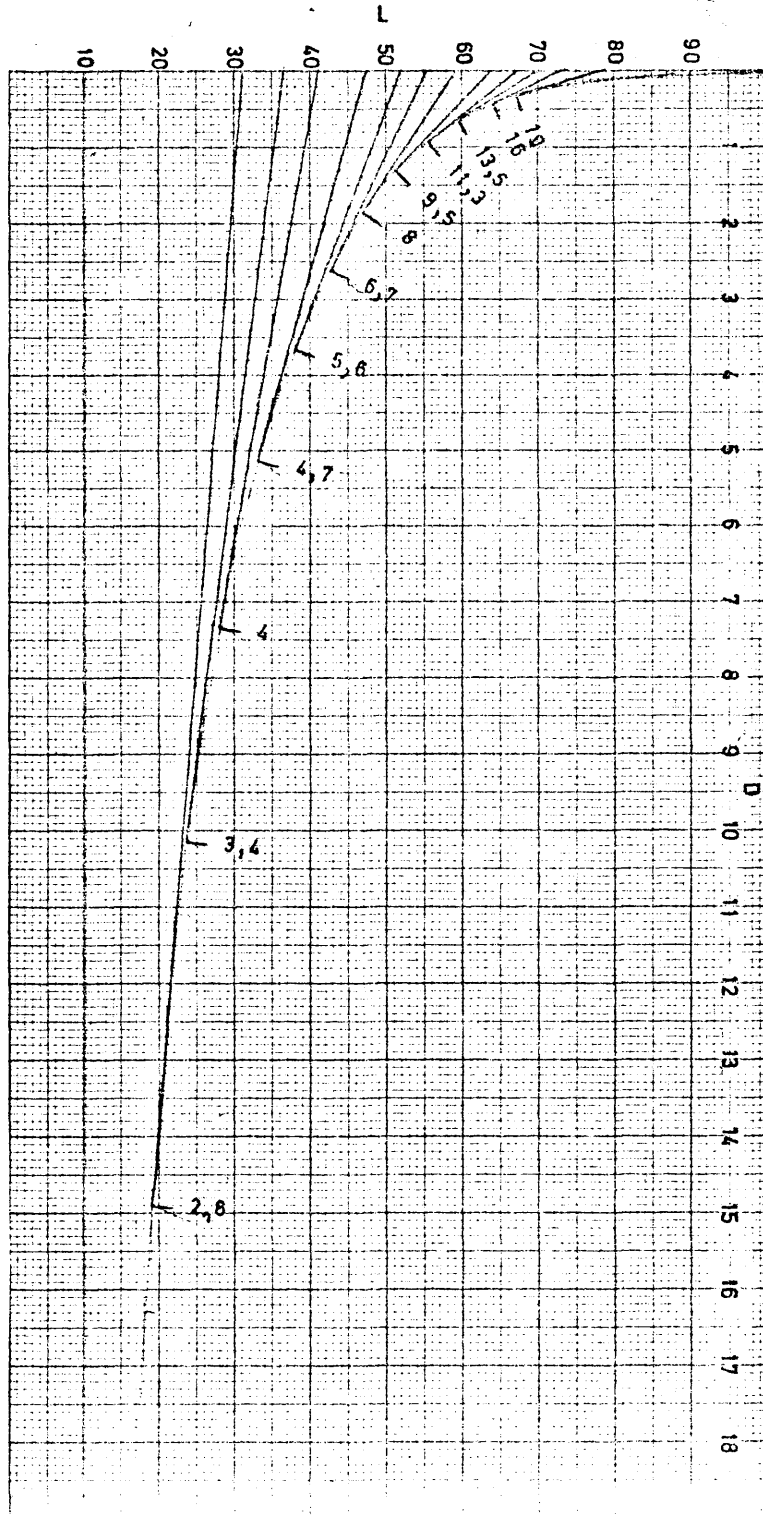
Ref.:

V. papel : 483 mm/h

AF : abc

t^a : 23 °C

Y	∅
49	16
73	135
90	113
67	95
64	8
59	67
56	56
52	47
49	4
47	34
46	28
43	
38	
35	
31	



4.114. Curvas de porcentajes acumulados.

En la Tabla VII se anotan los valores deducidos para el cálculo de las curvas granulométricas, figuras 24 a 31 que se adjuntan seguidamente. Estas curvas no solo proporcionan los valores cuantitativos que han de figurar en el análisis factorial, sino que en su hábito es posible deducir conclusiones respecto a la distribución de tamaños y cinética de la precipitación.

En cada gráfico aparece la réplica de los ensayos para mayor simplificación.

4.115. Análisis de la varianza.

De las curvas granulométricas se dedujeron los porcentajes acumulados menores de 5μ que son los que aparecen en la Tabla VIII como resultados correspondientes a T, R y V en los tratamientos para el análisis factorial.

TABLA VIII - RESPUESTAS DEL ENSAYO FACTORIAL.

	T ₁		T ₂	
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
V ₁	34,5	35,3	25,4	36,0
	31,5	35,3	32,3	38,3
	<u>66,0</u>	<u>70,6</u>	<u>57,7</u>	<u>74,3</u>
	(I)	(b)	(a)	(ab)
V ₂	11,0	10,9	37,5	34,5
	14,7	11,7	36,0	38,3
	<u>25,7</u>	<u>22,6</u>	<u>73,5</u>	<u>72,8</u>
	(c)	(bc)	(ac)	(abc)

TABLA VII - VALORES DE LOS % ACUMULADOS DEDUCIDOS DE LAS DE SEDIMENTACION

Referencia factorial.	L %	Ø de partículas en µ											
		2,8	3,4	4	4,7	5,6	6,7	8	9,5	11,3	13,5	16	19
I	L %	36 34,5	40 37,5	44 40,5	47 42,9	49 44,4	51 46,0	55 49,0	57 50,4	63 55,0	66 57,2	70 60,2	
I'	L %	33 32,3	38 36,0	41 38,3	45 41,4	48 43,7	51 46,0	54 48,2	58 51,1	65 56,5	70 60,2	76 64,8	
a	L %	6 11,7	10 14,7	13 17,0	21 23,0	29 29,2	39 36,8	48 43,7	55 49,0	65 56,5	72 61,8	80 67,8	
a'	L %	- -	5 11,0	9 14,0	15 18,5	29 29,2	32 35,0	41 38,3	48 43,7	61 53,5	68 58,8	75 64,0	
b	L %	36 34,5	41 38,3	45 41,4	51 46,0	54 48,2	58 51,1	60 52,6	64 55,7	68 58,8	71 61,0	75 64,0	
b'	L %	32 31,5	36 34,5	43 39,8	49 44,4	52 46,6	55 49,0	57 50,4	60 52,6	67 58,0	71 61,0	75 64,0	
c	L %	31 30,7	33 32,3	35 33,7	38 36,0	41 38,3	44 40,5	47 42,8	51 46,0	57 50,4	62 54,2	68 58,8	
c'	L %	22 23,9	24 25,4	26 26,9	30 30,0	33 32,3	36 34,5	39 36,8	43 39,8	50 45,1	55 49,0	60 52,6	
ab	L %	4,5 10,5	5,0 10,9	6,0 11,7	7 12,5	10 14,7	18 20,8	29 29,2	43 39,8	66 57,2	75 64,0	82 69,3	
ab'	L %		6 11,7	7 12,5	10 14,7	14 17,8	24 25,4	36 34,5	48 43,7	62 54,2	69 59,5	73 62,5	
ac	L %	28 28,5	36 34,5	44 40,5	50 45,1	55 49,0	63 55,0	68 57,7	73 62,5	82 69,3	86 72,3	89 74,5	
ac'	L %	28 28,5	32 31,5	42 39,0	47 42,9	51 46,0	58 51,1	64 55,7	70 60,2	80 67,8	90 75,3	95 79,0	
bc	L %	36 34,5	41 32,3	45 41,4	49 44,4	52 46,6	56 49,7	60 52,6	63 55,0	70 60,2	73 62,5	77 65,6	
bc'	L %	35 33,7	38 36,0	41 38,3	45 41,4	48 43,7	51 46,0	55 49,0	58 51,1	65 56,5	68 58,8	72 61,8	
abc	L %	32 31,5	37 35,3	41 38,3	48 43,7	52 46,6	56 49,7	59 52,0	64 55,7	70 60,2	73 62,5	79 67,0	
abc'	L %	31 30,7	37 35,3	43 39,8	48 43,7	53 47,4	58 51,1	62 54,2	65 56,5	70 60,2	73 62,5	78 66,2	

Figura 24

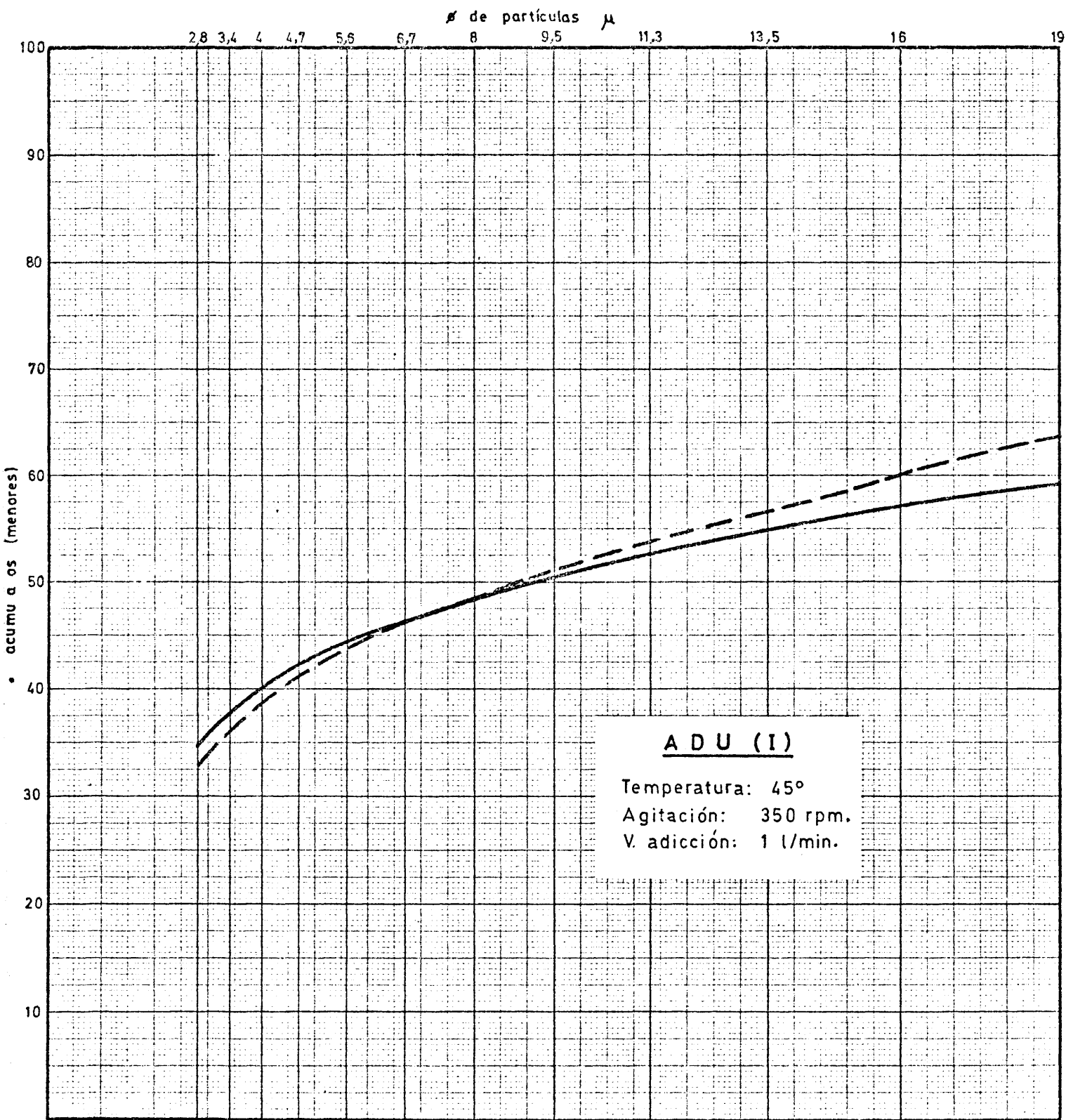


Figura 25

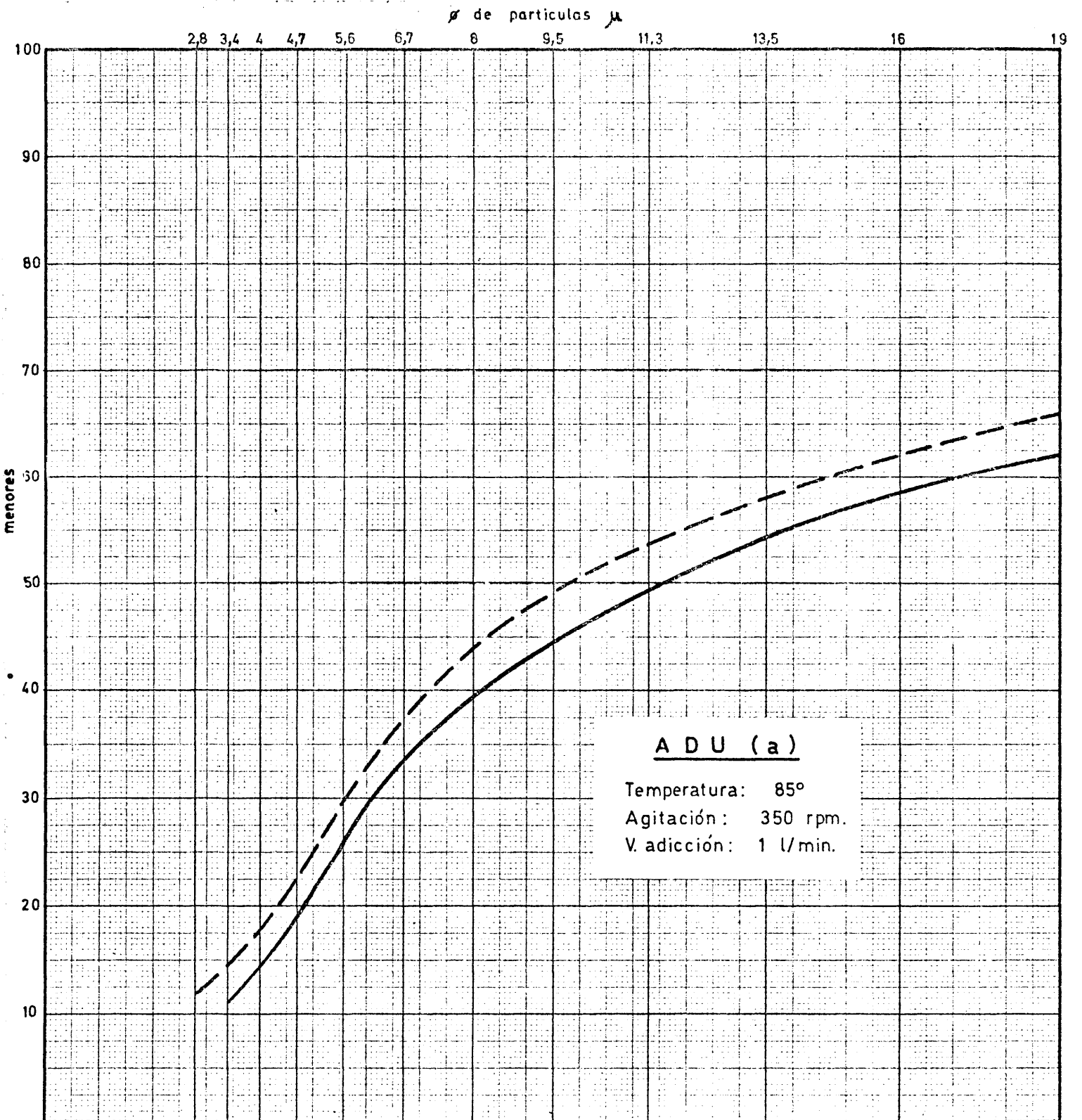


Figura 26

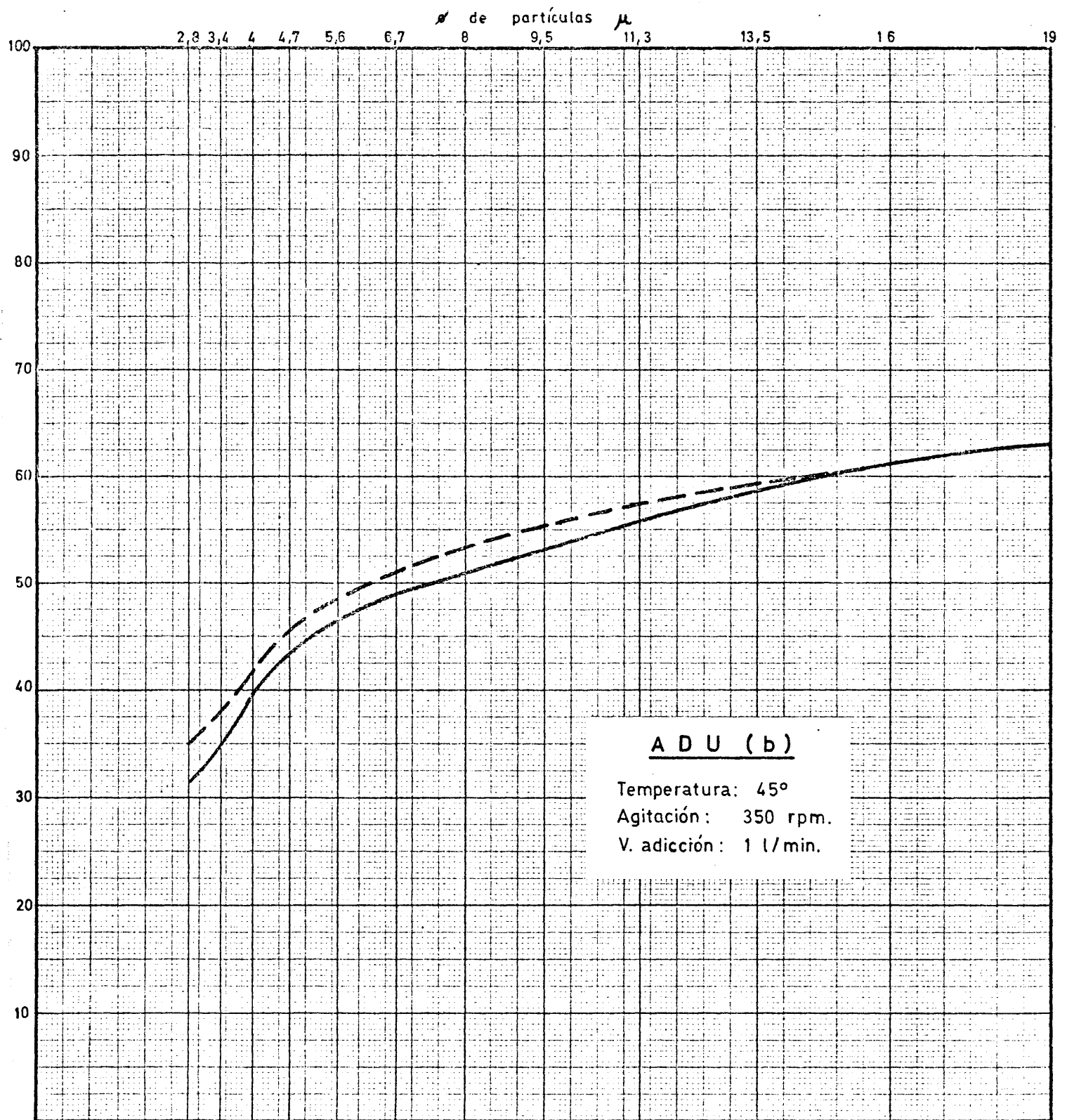


Figura 27

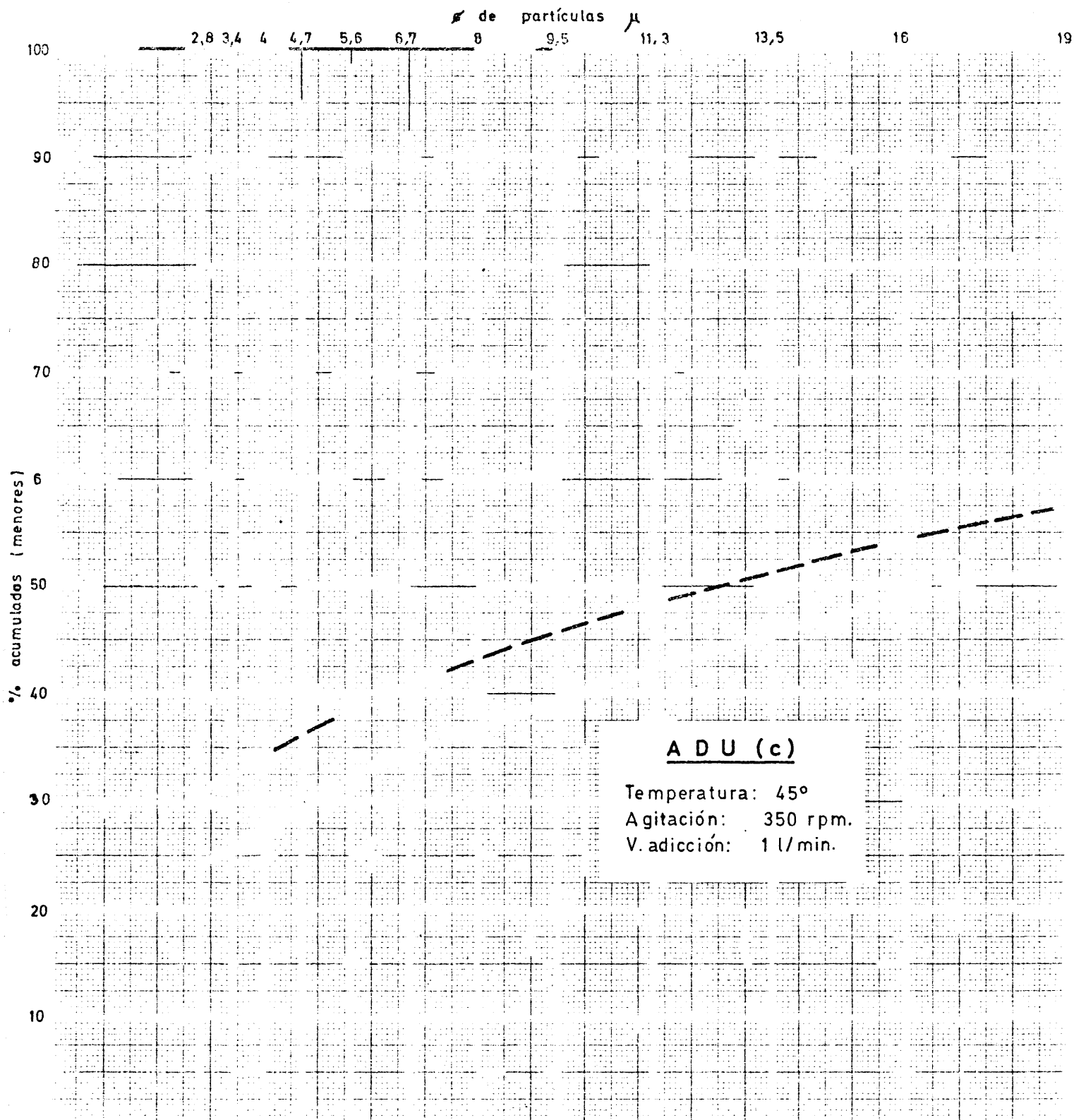


Figura 28

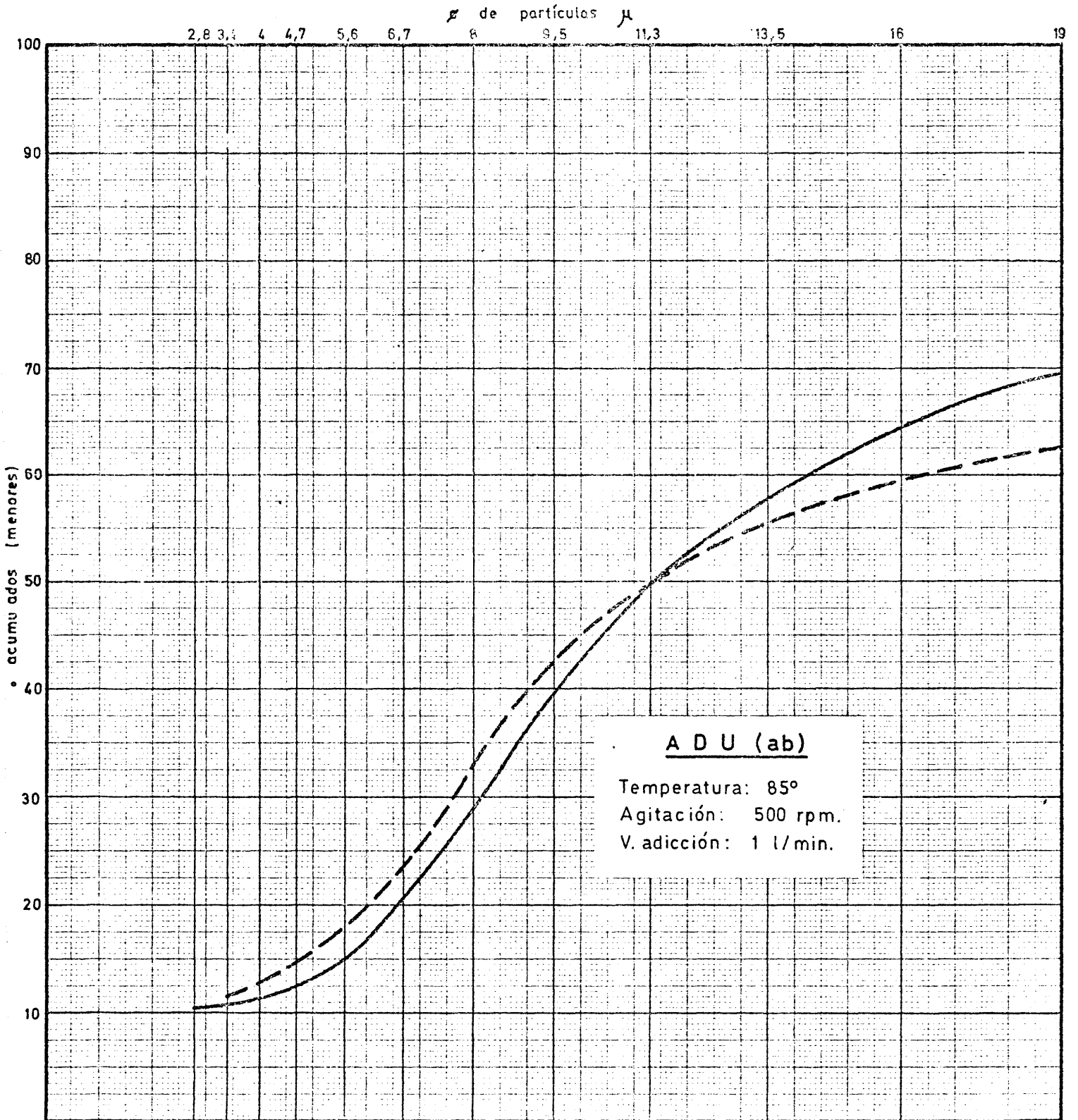


Figura 29

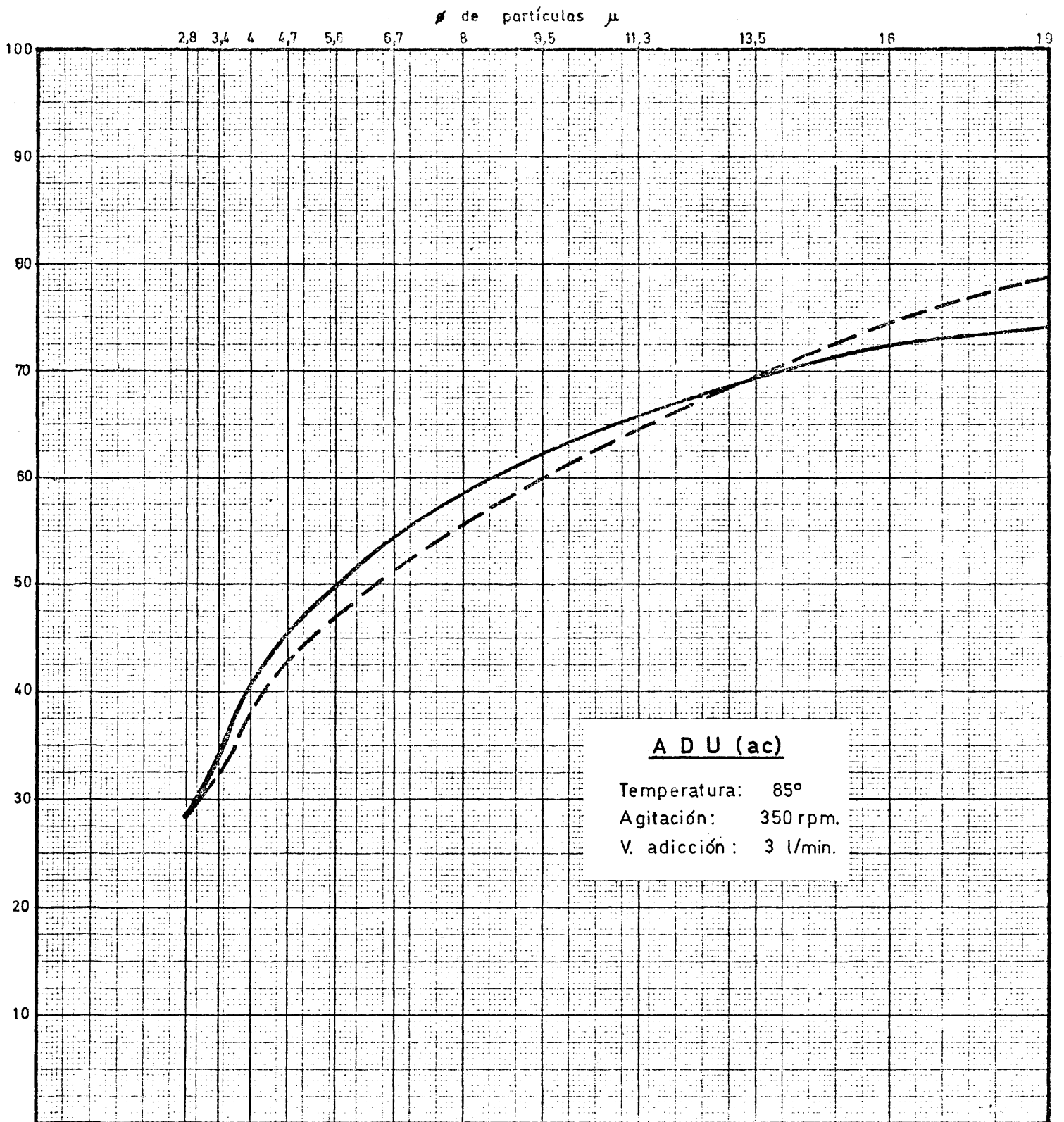
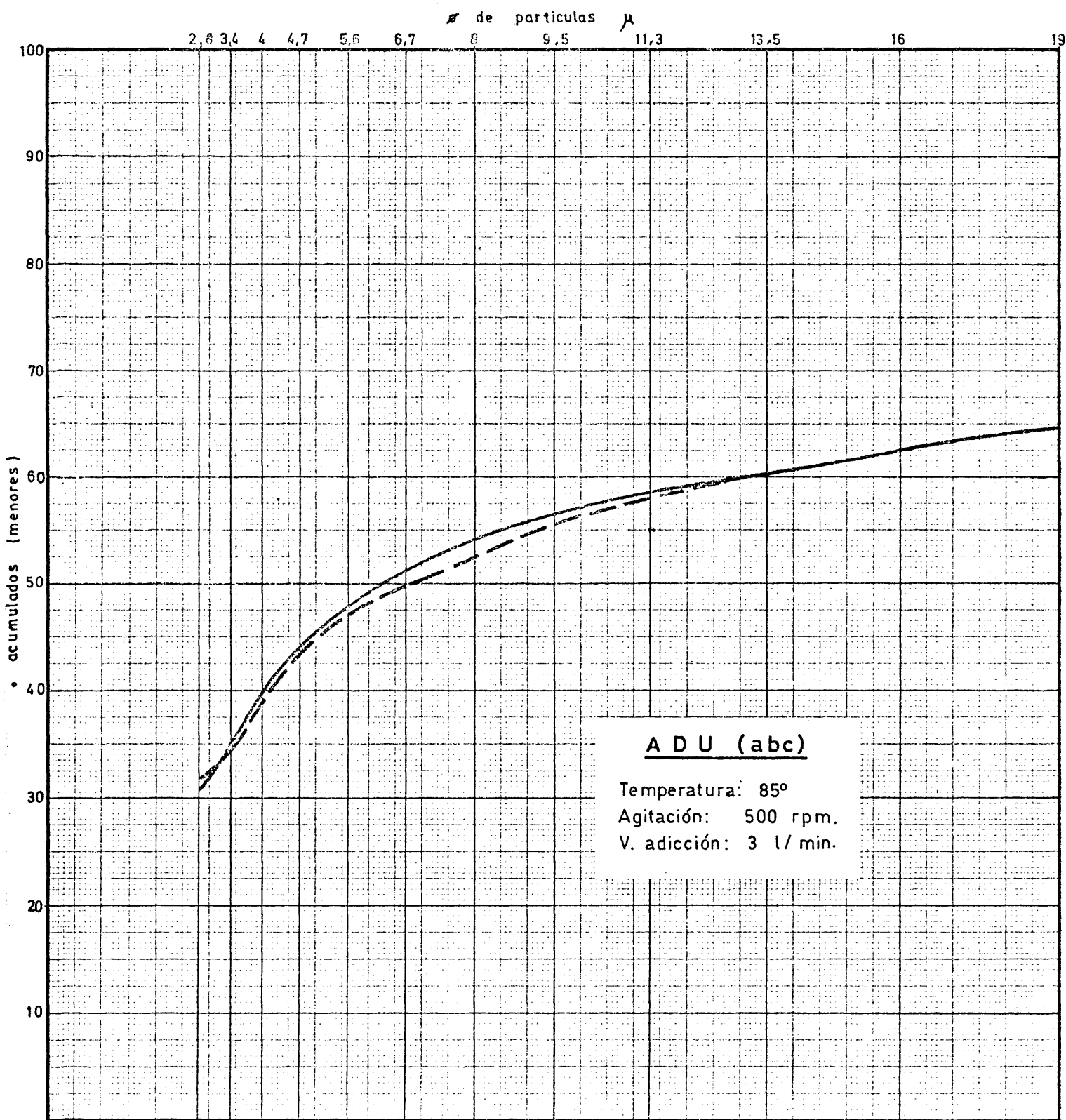


Figura 31



1) Estimación de los cuadrados medios en los efectos.

Esta se ha llevado a cabo como se indicó en el punto aplicando la sistemática de Yates según la Tabla IX , donde se expone el desarrollo de los cálculos.

ii) Estimación del cuadrado medio del error experimental.

De acuerdo con lo expuesto en 3.12 y por tratarse de una sola réplica para cada tratamiento, el método más rápido de tener una estimación del error residual es emplear la suma de los cuadrados de las diferencias entre las réplicas y dividir por el número total de ensayos, según la Tabla X.

TABLA X - CALCULO ESTIMATIVO DEL ERROR EXPERIMENTAL.

Tratamiento	x_1	x_1'	$(x_1 - x_1')$	$(x_1 - x_1')^2$
(I)	34,5	31,5	3,0	9,0
a	25,4	32,3	-6,9	47,61
b	35,3	35,3	0	0
c	11,0	14,7	-3,7	13,69
ab	36,0	38,3	-2,3	5,29
ac	37,5	36,0	1,5	2,25
bc	10,9	11,7	-0,8	6,4
abc	34,5	38,3	-3,8	14,44
$\sum (x_1 - x_1')^2 / N = 6,16$				$98,68 = \sum (x_1 - x_1')^2$

N = 16

TABLA IX - CALCULO DE LOS CUADRADOS MEDIOS DE LOS EFECTOS.

					Columna (3) ²	
					8	
Combinación de tratamientos.	Res-puestas.	(1)	(2)	(3)	Suma de cua-drados = Cua-drado medio.	
(I)	66,0	123,7	268,6	463,2 = Total	545,2225 18,9225 12,9600 342,2500 657,9225 39,0625 5,76	
a	57,7	144,9	194,6	93,4 = 4A		
b	70,6	99,2	-4,6	17,4 = 4B		
ab	74,3	95,4	98,0	14,4 = 4AB		
c	25,7	-8,3	21,2	-74,0 = 4C		
ac	73,5	3,7	-3,8	102,6 = 4AC		
bc	22,6	47,8	12,0	-25,0 = 4BC		
abc	72,8	50,2	2,4	-9,6 = 4ABC		
Total	463,2					1.622,1000
W	136,6	222,9	264,0	480,6		
X	132,0	240,3	292,6	107,8		
Y	48,3	39,5	33,2	-99,0		
Z	146,3	53,9	-1,4	93,0		
X+W	268,6	463,2	556,6	588,4		
Z+Y	194,6	93,4	31,8	-6,0		
X-W	-4,6	17,4	28,6	-372,8		
Z-Y	98,0	14,4	-34,6	186,0		
X+W+Z+Y	463,2	556,6	588,4	582,4		
(X-W)+(Z-Y)	93,4	31,8	-6,0	558,8		

Co-lum-na.	(X+W)	(Z+Y)	Columnas anteriores	
			(X+W+Z+Y)	(X-W) + (Z-Y)
(1)	463,2	93,4	463,2	-4,6 + 98,0 = 93,4
(2)	556,6	31,8	556,6	+17,4 + 14,4 = 31,8
(3)	588,4	-6,0	588,4	28,6 - 34,6 = -6,0

iii) Contraste de significación.

La falta de ajuste, según la distribución de Snédekor (F)

$$Q_e / Q_r \neq F_{\phi_1, \phi_2}$$

donde Q_e y Q_r son respectivamente los cuadrados medios del efecto contrastado y del error residual. F_{ϕ_1, ϕ_2} es el valor de F para los grados de libertad ϕ_1 de Q_e y ϕ_2 de Q_r .

Multiplicando ambos miembros por Q_r , la desigualdad queda

$$Q_e \neq Q_r \cdot F_{\phi_1, \phi_2}$$

Multiplicando el cuadrado medio residual por el valor de F correspondiente a los grados de libertad (en este caso $\phi_1 = 1$ y $\phi_2 = 8$), para las probabilidades elegidas, se tienen unos valores de comparación para los cuadrados medios de los efectos e interacciones:

Q_r	ϕ_1	ϕ_2	Nivel	F	Valor de contraste
6,16	1	8	0,01	11,30	69,61
"	"	"	0,05	5,32	32,77
"	"	"	0,10	3,46	21,31

El contraste se expresa en la Tabla XI, como consecuencia final del análisis factorial.

TABLA XI - CONTRASTE DE SIGNIFICACION

Causas de variación	Cuadrados medios	Significación
Efecto del aumento de temperatura	554	+ + +
Efecto de aumento de velocidad de agitación	18,9	+
Efecto del aumento de adición	342,25	+ + +
Interacción temperatura - Velocidad de agitación	12,96	-
Interacción temperatura - Velocidad de adición	657,92	+ + +
Interacción velocidad de agitación - Velocidad de adición	39,06	+ +
Interacción temperatura - Velocidad de agitación - Velocidad de adición	5,76	-

+ + + = muy significativo (probabilidad superior al 99 %).

+ + = significativo (probabilidad del orden del 95 %).

+ = poco significativo (probabilidad del orden del 90 %).

- = no es significativo (probabilidad inferior al 90 %).

4.116. Consecuencias respecto a la influencia de las variables de precipitación.

1^a) Para obtener precipitados exentos de finos, la precipitación de diuranato amónico con NH_3 anhidro, debe realizarse a temperaturas altas (80-85°C) y velocidades de adición bajas (1,7 l NH_3 /min.).

2^a) Siendo la temperatura y la velocidad de adición los factores determinantes en este sentido, demuestran sin embargo una fuerte interacción entre sí por lo que no pueden actuar de modo independiente.

3^a) La velocidad de agitación manifiesta muy pequeña influencia sobre el proceso, dando lugar a una ligera tendencia en la disminución de finos, el aumento de revoluciones del agitador. Su interferencia con la velocidad de adición es en cambio algo más acusada, posiblemente por la influencia que pueda existir sobre la cinética del crecimiento de grano, como se verá más adelante.

4^a) No se observa dependencia apreciable entre la temperatura y la velocidad de agitación, así como en la interacción ternaria de los factores estudiados.

Este último resultado es normal en las interacciones de orden alto, dado el carácter de promedio general de las influencias, que adquiere este valor.

Como consecuencia práctica y cumplido el propósito de encontrar unas condiciones de obtención para un material exento de finos, queda salvada la dificultad, que para el empleo del NH_3

anhidro, se señalaba en la bibliografía.

En los trabajos publicados, también se ponía de manifiesto la acusada sinterabilidad, en la mayoría de los casos, de la urania procedente de la precipitación anterior, como característica diferencial de los otros precipitados de diuranato. Esta propiedad, que había sido ya confirmada en las experiencias previas realizadas en la Planta de sinterización donde se ha llevado a cabo el trabajo que aquí se expone, indica, que la obtención de una superficie y estructura adecuada, no presente dificultades en su origen, es decir, en la etapa de precipitación.

Sin embargo, no se ha pasado por alto la confirmación de las observaciones anteriores y en el punto 4.17. se estudia la variación superficial de los diuranatos obtenidos en las diferentes condiciones del ensayo precedente.

4.12. Estudio cinético.

Antes de pasar adelante con el estudio de la historia previa del UO_2 , se analiza el aspecto cinético de las precipitaciones anteriores con el fin de encontrar un fundamento más profundo a los resultados empíricos del análisis factorial.

Se referirán en primer término a la cinética de formación del grano, pero seguidamente se analizará la cinética química de la precipitación y su relación con el pH, por la estrecha dependencia que estos dos fenómenos tienen durante el proceso.

4.121. Cinética de crecimiento de grano.

Del hábito de las curvas granulométricas acumulativas, figuras 24 a 31 se puede deducir de modo general, que la menor proporción de finos coincide con un mayor relieve en el punto de inflexión medio del diagrama.

Así en la figura 32 posee este hábito la curva (a), con menos de 15 % de tamaños menores de 5μ , mientras que la curva (b), en la que apenas se nota una tendencia asintótica en el hábito inferior, posee un 45 % de estos tamaños. Como caso extremo, la curva (c) presenta un hábito lineal.

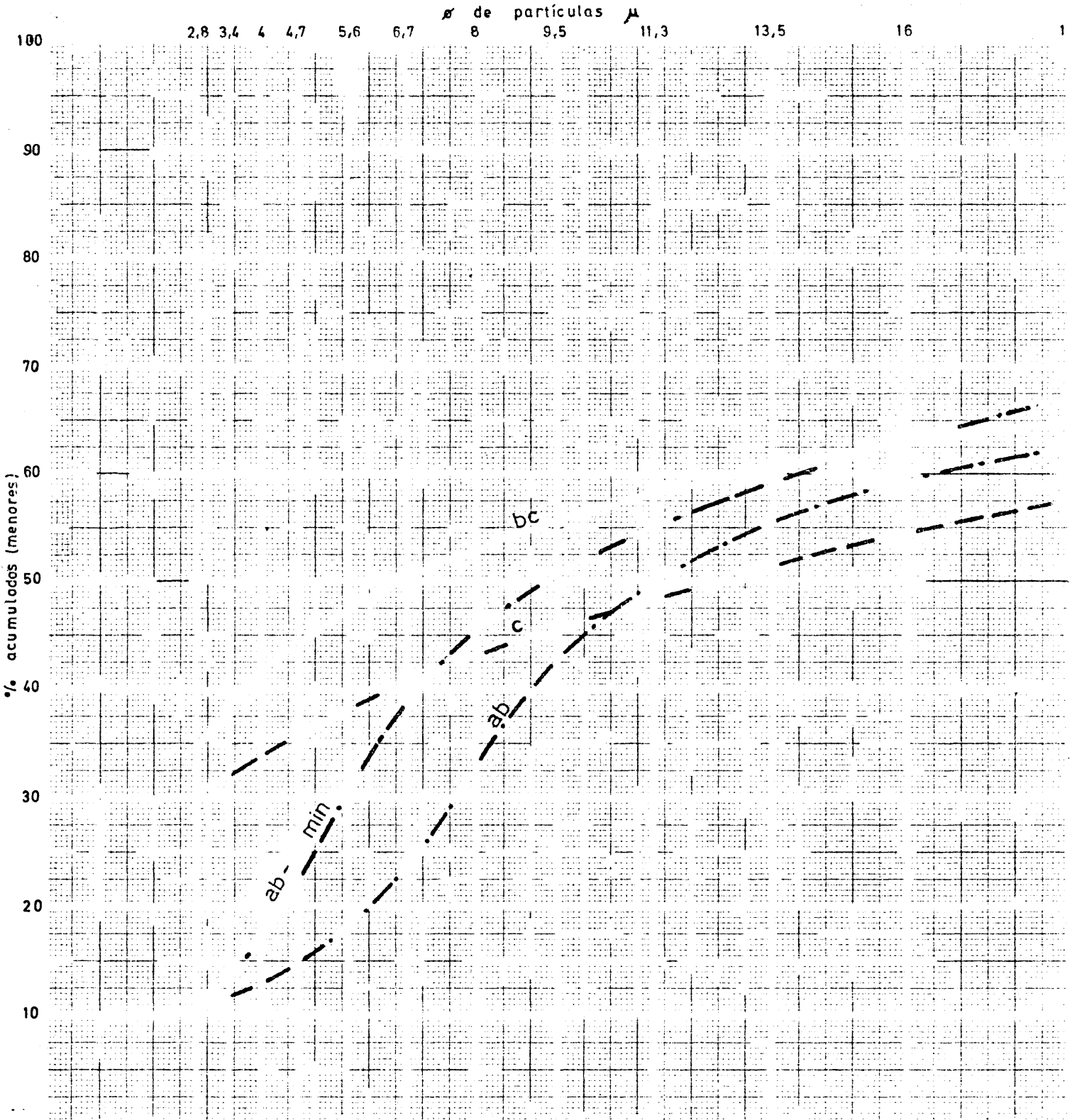
Las diferencias anteriores, se reflejan también en las curvas de distribución de frecuencia derivadas de las anteriores, fig. 33.

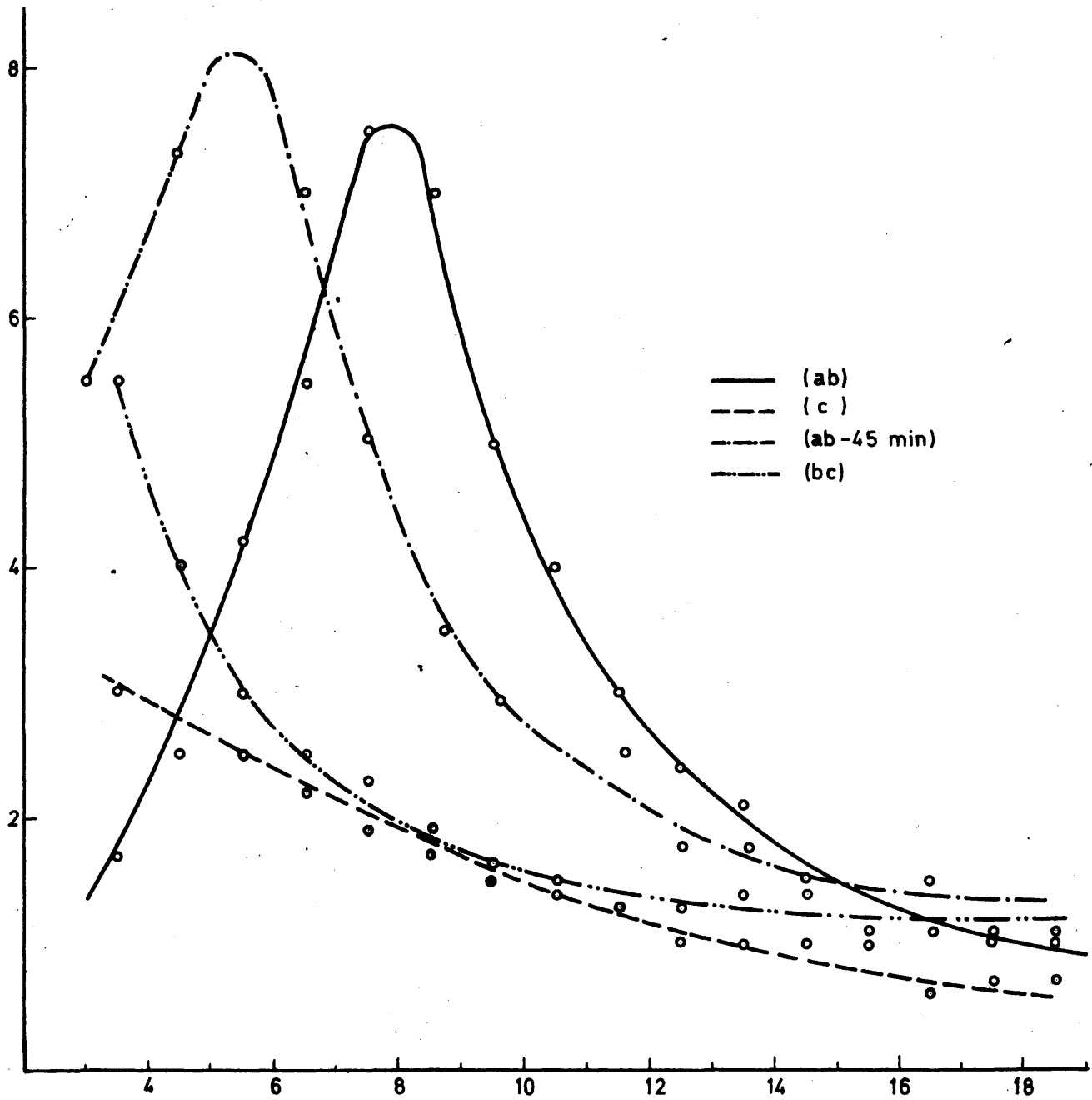
El hábito de la curva (a) corresponde a una distribución normal de frecuencias acumuladas que parece señalar la existencia de un fenómeno típico de crecimiento de grano.

La disminución del porcentaje de tamaños finos en las curvas de este tipo está de acuerdo con el supuesto anterior.

No obstante, con el fin de encontrar una confirmación experimental del fenómeno de crecimiento se determinó la curva de sedimentación de una muestra obtenida en un estado intermedio de la precipitación (fig. 34). La curva de porcentajes acumulados calculada es la ab' de la figura 32. A partir de estas últimas se obtuvieron por derivación las curvas de distribución de frecuencias, figura 33, donde el fenómeno de crecimiento se manifiesta por el corrimiento del máximo de la distribución.

Figura 32





CURVAS DE FRECUENCIA RELATIVA

FIG. 33

Figura 34. Curva de sedimentación

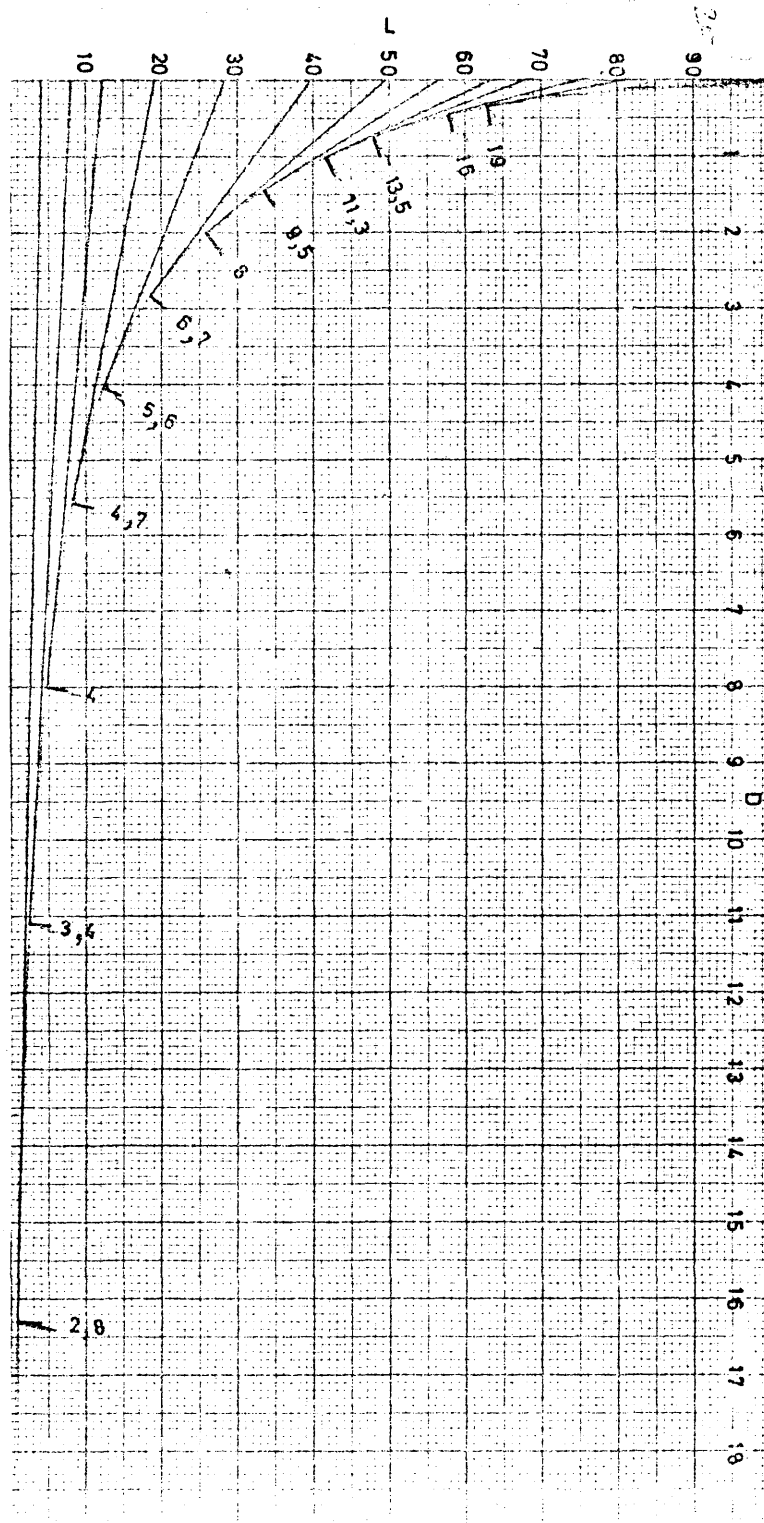
Ref.:

V. papel : 48 V. / h

AF : (ab) 45

t^a : 20°C

%	Y	Ø
81	75	19
68	68	16
64	64	13,5
57	57	11,3
50	50	9,5
40	40	8
34	34	6,7
29	29	5,6
19	19	4,7
12	12	3,4
8	8	2,8
4	4	
2,8		



4.122. Aspectos químicos en la cinética de la precipitación.

En las investigaciones realizadas sobre las vías de obtención de UO_2 , se cita el pH como uno de los factores determinantes del proceso de precipitación, condicionando no solo la formación del precipitado sino sus características morfológicas y estructurales (26, 27, 28, 29, 30). Es por tanto conveniente conocer la la variación de este parámetro en las condiciones antes estudiadas y también en relación con el aspecto cinético.

Con este fin se determinaron la concentración y pH de la solución madre a distintos tiempos de precipitación .

Los resultados que se exponen en la figura 35 corresponden a dos muestras representativas de las dos cinéticas de crecimiento de grano definidas en el capítulo anterior.

Comparando las curvas de variación de pH y concentración de U en ambas muestras, se observa lo siguiente:

- (A) A una precipitación rápida, con formación de grano fino, corresponde una variación exponencial de pH, paralela a una cinética de precipitación de tendencia asintótica.
- (B) Con una precipitación lenta, típica de crecimiento en el tamaño de las partículas, se obtiene en cambio, junto con una curva cinética en forma de S, una variación de pH caracterizada por la existencia de una meseta constante (pH = 4-4,5), con una elevación brusca al final.

Puede pensarse, como consecuencia de las anteriores observaciones, que las condiciones de pH constante son favorables al crecimiento de grano del precipitado. Así mismo se puede deducir del diagrama (B), que el crecimiento de grano favorece

CINETICA DE PRECIPITACION Y VARIACION DE pH

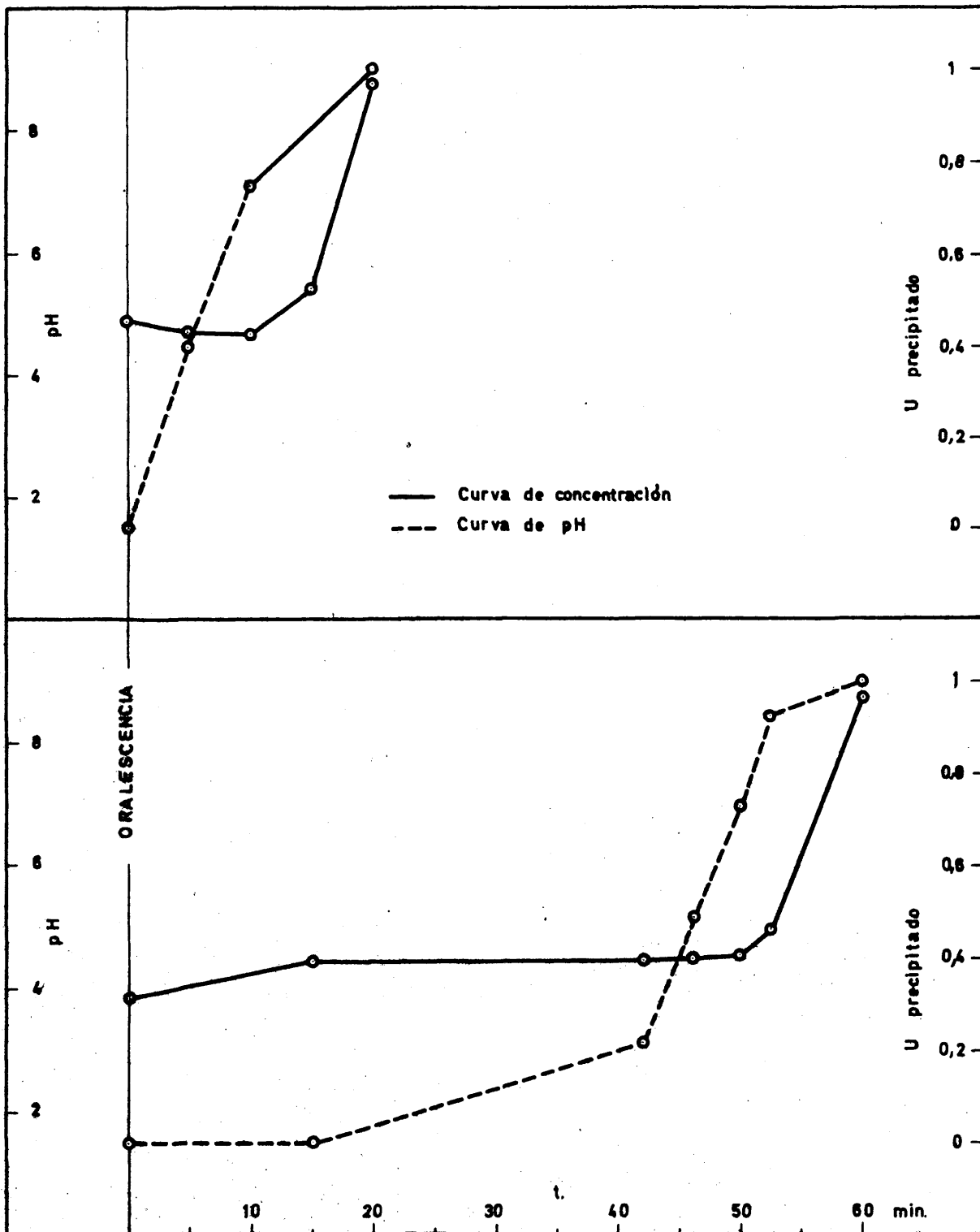


FIG. 35

una cinética de tipo exponencial para la precipitación, mientras que por su parte, la tendencia asintótica final, semejante a la obtenida en la precipitación rápida (A), está solicitada por una dificultad de crecimiento de grano, dependiente a su vez de una elevación exponencial del pH.

En los puntos siguientes se pone de manifiesto, bajo el punto de vista interpretativo, la importancia de estas observaciones.

4.13. Influencia de otros factores.

La concentración y la geometría del recipiente, no fueron estudiadas en el análisis factorial, por las razones allí expuestas y ciertamente no ha sido preciso su consideración para conseguir el objetivo propuesto.

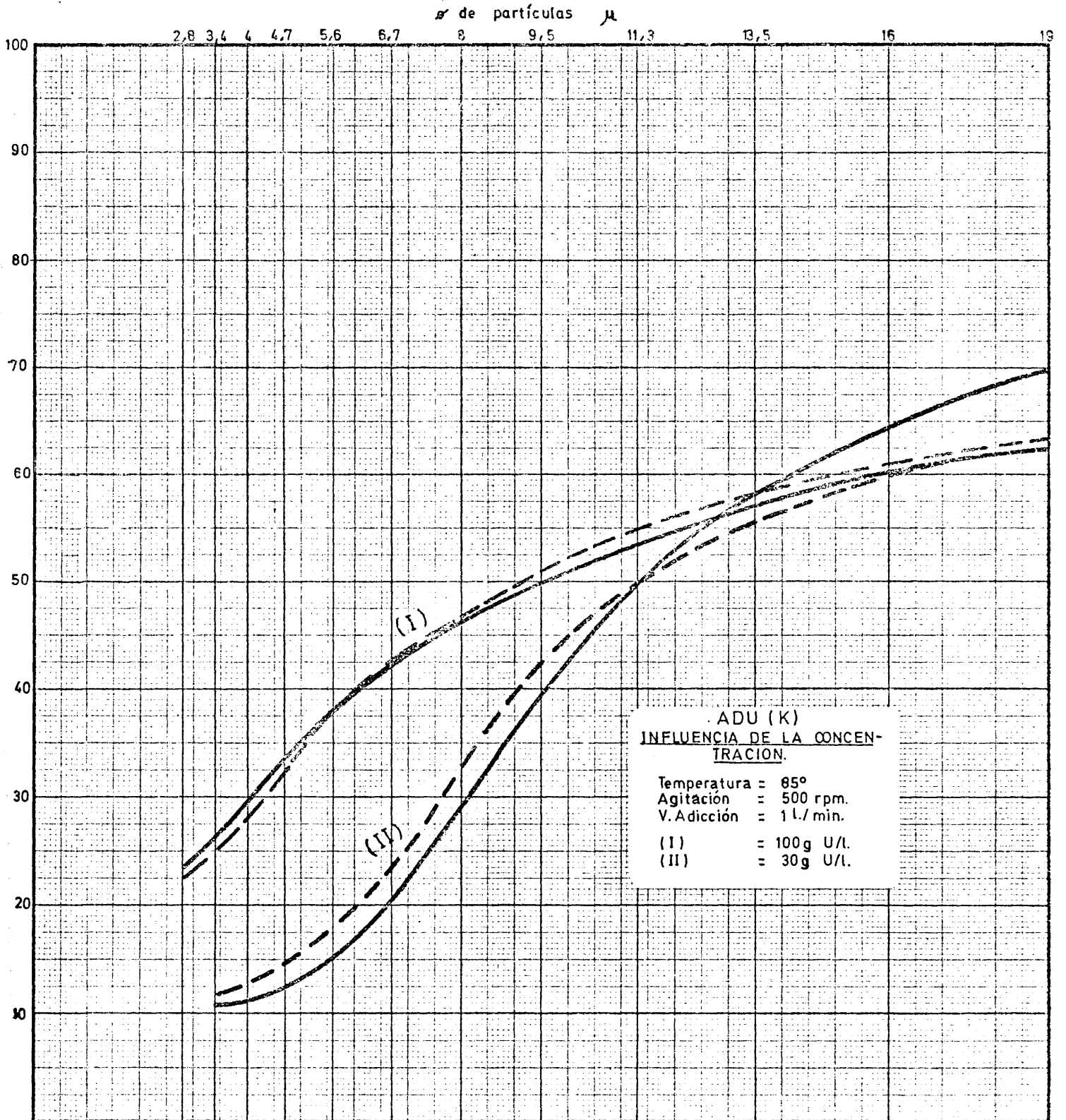
Sin embargo se ha establecido brevemente su influencia mediante los siguientes ensayos:

4.131. Concentración.

En la figura 36 se exponen los resultados comparativos de las granulometrías obtenidas en precipitaciones con distinta concentración de U (30 y 100 gr U/l.). Los ensayos se hicieron con réplica.

Sin necesidad de aplicar un criterio de significación estadística, se puede deducir, no obstante, que la disminución de la concentración de U, en el caso favorable ab del ensayo factorial dé lugar a un aumento en el contenido de finos.

Figura 36



La influencia perjudicial de la disminución de la concentración de U podría interpretarse en función de la propia cinética del proceso de precipitación. Juntamente con el contenido de U disminuirá, evidentemente, la velocidad de precipitación y si ésta disminución alcanza un grado determinado, puede ser insuficiente para consumir el reactivo aportado (1,7 gr. de NH_3 /l., en este caso). El NH_3 no consumido elevaría el pH de la solución madre y daría lugar a las condiciones adversas señaladas en el punto anterior, es decir pH superior a 6.

4.132. Geometría del recipiente.

En la figura 37 se muestran las curvas de frecuencia acumulada de dos precipitados obtenidos en vasijas de geometría diferente.

El precipitado (A) se obtuvo en un recipiente de forma cilíndrica, mientras que el (B) se hizo en el recipiente cónico donde se realizaron los restantes ensayos.

Como puede observarse, si bien la geometría no influye sensiblemente sobre la presencia total de finos, sí lo hace sobre la forma de la distribución.

El mecanismo de transferencia de partículas, de zonas más o menos próximas a la interfase gas-líquido podría explicar las diferencias granulométricas obtenidas. Este mecanismo podría también ser el responsable de la pequeña influencia observada en la velocidad de agitación, sobre el contenido de tamaños finos, en el análisis factorial, sin embargo más acusada así mismo en cuanto a la forma de la curva granulométrica, como puede apreciarse en la figura 38.

Figura 37

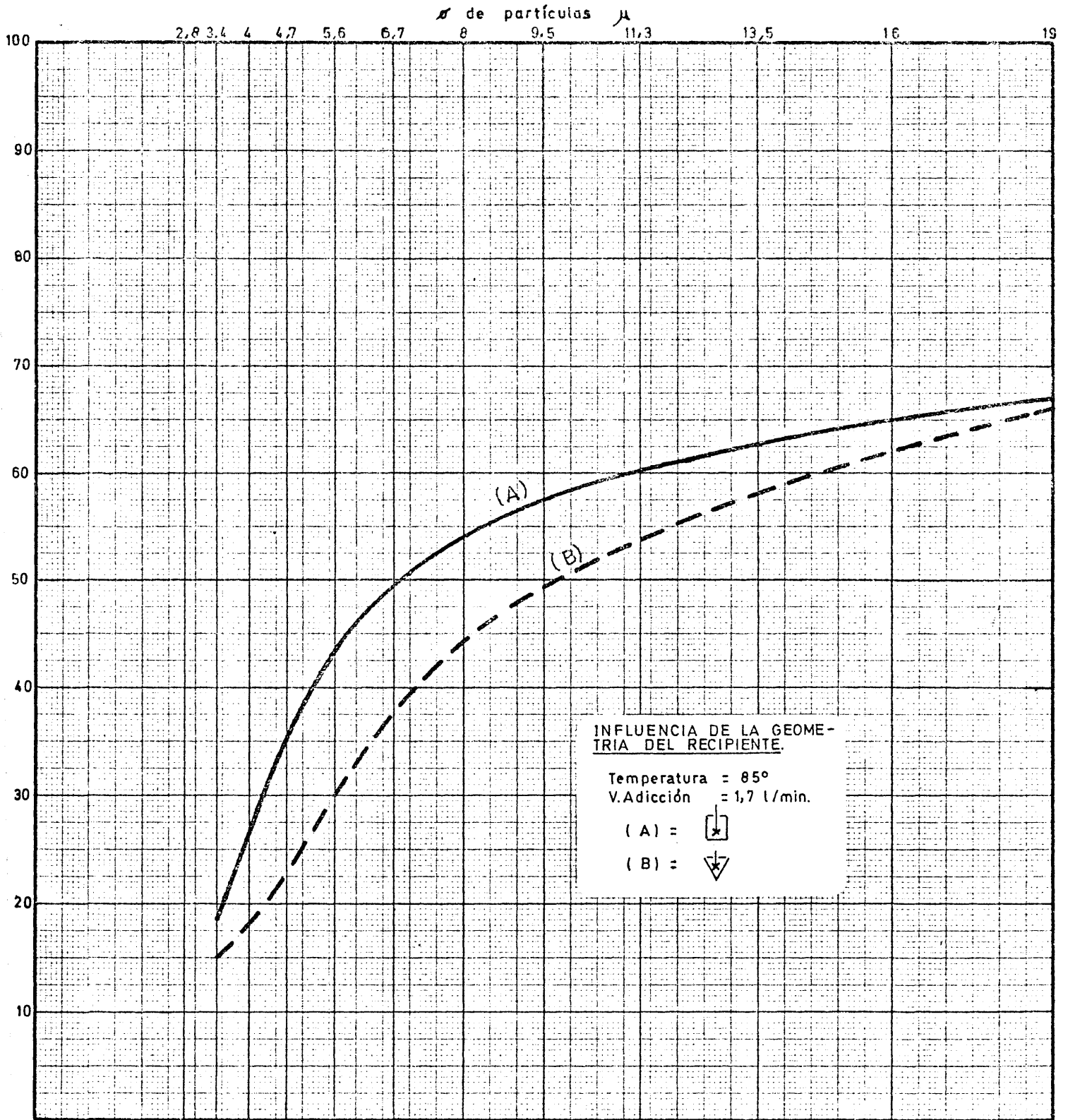
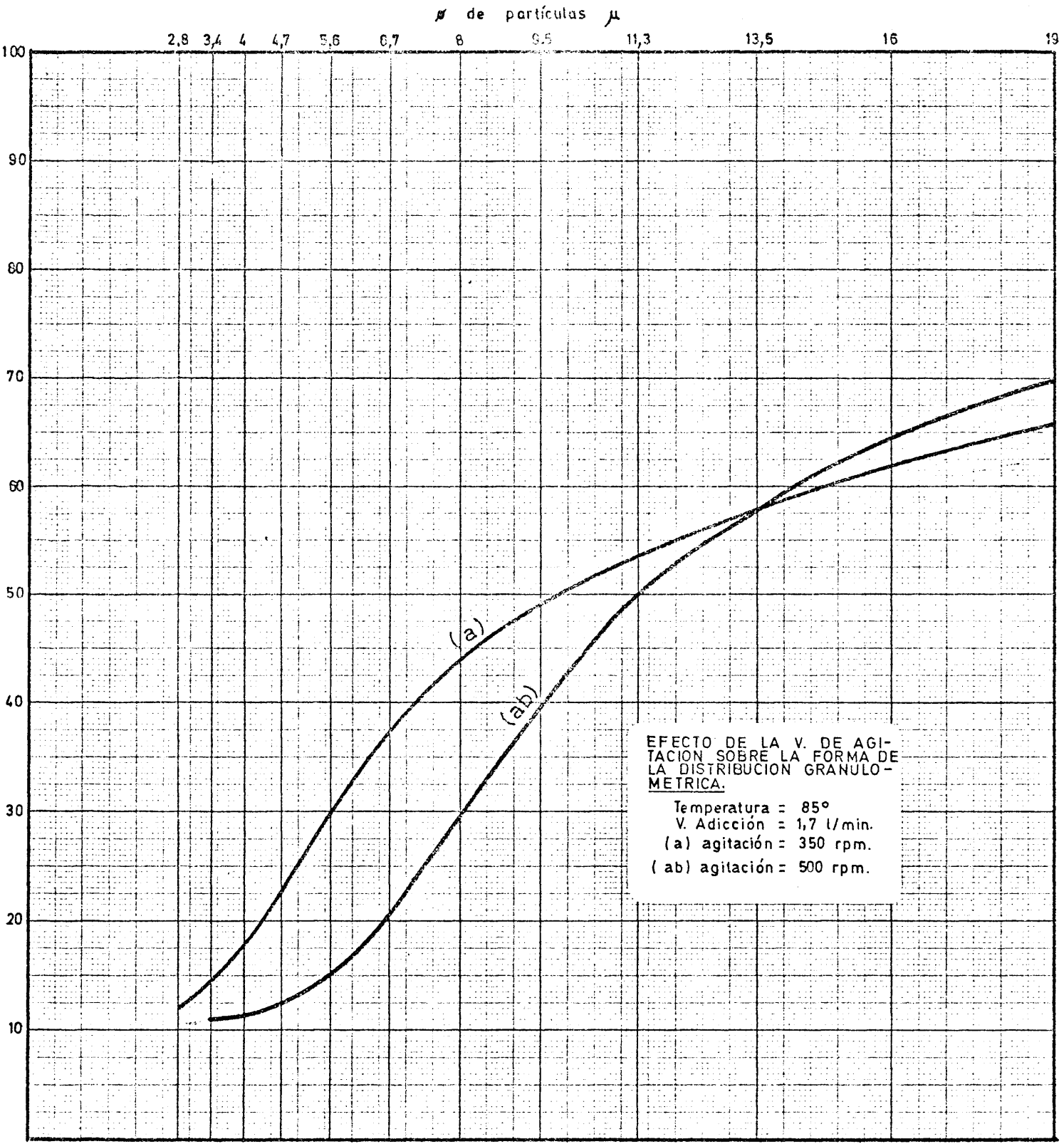


Figura 38



4.14. Paralelismo con los resultados cinéticos de la precipitación con NH_4OH .

La variación de pH durante la precipitación de diuranato amónico con NH_4OH , ha sido estudiada por Cordfunke (31) y por Curtis (32). El motivo de este estudio ha sido, en ambos casos, conseguir unas condiciones favorables en los procesos de obtención de U metal y UO_2 , en el caso del U^{233} , aunque, lógicamente las conclusiones se extienden a todas las combinaciones isotópicas de U.

En estos trabajos, como medida de las características de los precipitados se establece la velocidad de filtración, sin llevarse a cabo controles granulométricos.

Sus conclusiones más interesantes, por el paralelismo que suponen con el estudio presente son:

- a) La existencia de unos registros de variación de pH análogos con un intervalo de pH constante inferior a 6 en el caso de precipitados de filtración rápida.
- b) El carácter irreversible que se asigna al tipo de precipitados de grano fino, sin posibilidad de crecimiento aunque se modifiquen después las condiciones de precipitación.
- c) La influencia desfavorable, así mismo observada, de la concentración baja inicial del contenido de U en la solución.

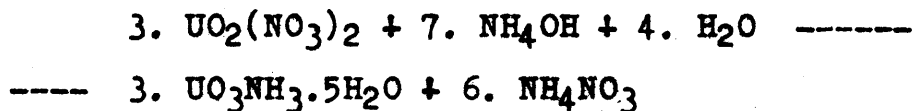
En este caso se refiere a una precipitación continua con disolución de hidróxido amónico.

Cordfunke estudia así mismo las características estructurales de los precipitados, estimando que se producen las siguientes reacciones de acuerdo con el pH:

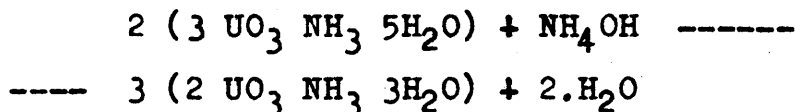
(I) A pH del orden de 2,5, la reacción existente es la de neutralización:



(II) Hasta pH 4, se obtiene un precipitado según la reacción:



(III) Si se eleva el pH por encima de 6 se produce:



En el caso actual de la precipitación de diuranato con NH parece pues interesante si se puede encontrar una diferencia estructural entre los dos tipos de precipitados definidos anteriormente. Para ello se efectuó el oportuno estudio experimental que se describe en el punto 4.16.

4.15. Estudio micrográfico.

Pero antes y como una confirmación del estudio granulométrico efectuado con los métodos de sedimentación se muestra el resultado de la observación micrográfica de estos precipitados.

En la figura 39, la micrografía (i) corresponde al diuranato amónico de referencia ab, del estudio factorial, observándose la presencia de un substrato de tamaños finos y de aglomerados de tamaño poco definido.

En la micrografía (ii) se observa por el contrario la ausencia de tamaños finos y la forma redondeada de los aglomerados. Esta micrografía corresponde al tipo de precipitado seleccionado en este estudio para la obtención de UO_2 sinterizable (referencia del análisis factorial).

El desarrollo de tamaño de grano y forma redondeada de los aglomerados, se manifestó aún más en las condiciones favorables de la "precipitación homogénea" con $(NH_4)_2CO_2$, a la que corresponde el diuranato amónico de la micrografía (iii).

4.16. Estudio estructural.

De acuerdo con lo expuesto en el punto 4.14., se trató de encontrar una diferenciación estructural de los tipos de precipitado definidos en la precipitación de diuranato con NH_3 anhidro.

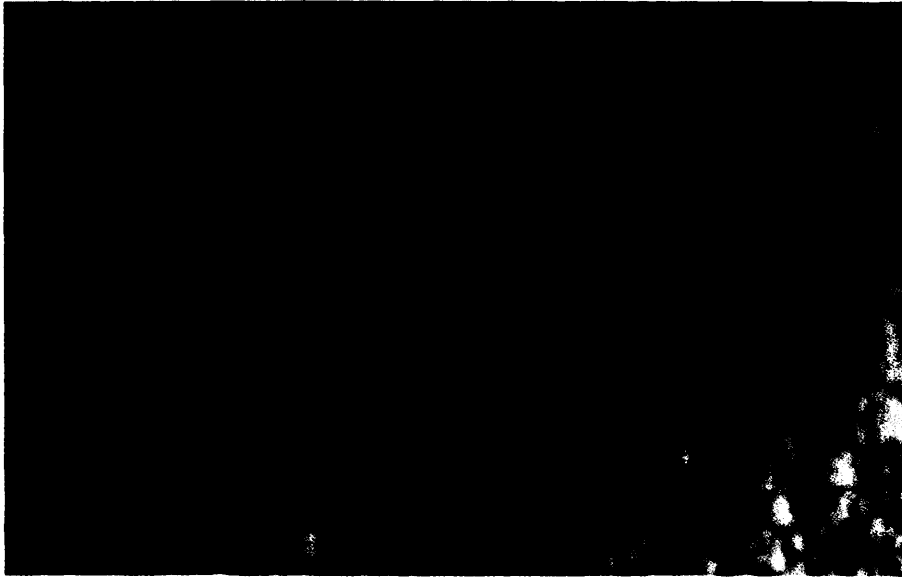
El método empleado fué la difracción por rayos X.

4.161. Análisis difractométrico por rayos X.

Las muestras analizadas pertenecían al estudio factorial y sus condiciones de obtención se señalan en la tabla siguiente:

Fig. 39

(i)



(ii)



(iii)



TABLA XII - CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS DEL ENSAYO DIFRACTOMETRICO.

Mues- tra.	Referen- cia.	Concentr. gr. U/l.	Tempera- tura, °C	V.agit. rpm.	V.adic. l/min.
X-1	ac	100	80	350	3,0
X-2	a	100	80	350	1,7
X-3	K-II	30	80	350	1,7
X-4	I	100	50	350	1,7
X-5	c	100	50	350	3,0
X-6	abc	100	80	500	1,7

Los difractogramas se hicieron en una cámara

Se empleó radiación de Cu, 1^o de diafragma y antidi-
fusor y 0,006^o en el receptor.

Para la preparación de las muestras se secaron previa-
mente los diuranatos, al aire, con objeto de no romper estruc-
turas primitivas.

Los resultados obtenidos se muestra en la fig. 40.

La medida de los especificados y las intensidades relativas
de los picos, permite distinguir dos tipos estructurales diferen-
ciados, que se han agrupado en las tablas XIII y XIV con sus
características deducidas de los difractogramas correspondien-
tes.

Comparando estos resultados con los del estudio granu-
lométrico (4.11.) se deduce lo siguiente:

FIGURA 40 -- Diagramas de rayos X de AJU precipitado con NH₃ anhidro.

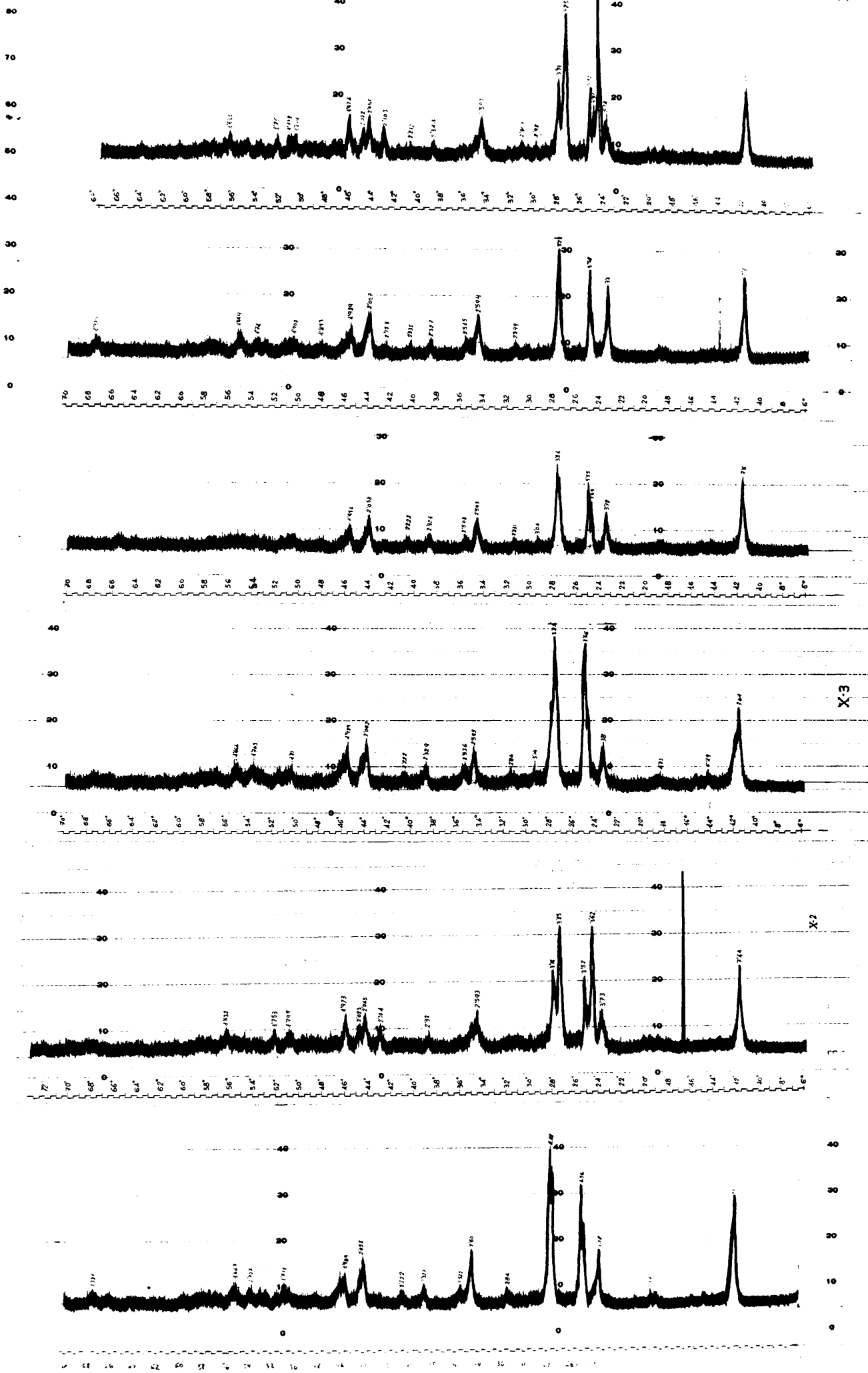


TABLA XIII - DIFRACTOGRAMAS DEL TIPO (A)

X-1		X-3		X-5		X-4	
d	i	d	i	d	i	d	i
7,6	f	7,64	f	7,7	f	7,6	ff
4,67	dd	4,83	dd	4,7	dd		
3,78	m	3,8	m	3,8	mf	3,78	m
3,56		3,56	ff	3,58	f	3,59	f
						3,55	ff
2,23	ff	3,22	ff	3,23	ff	3,21	ff
2,84	dd	2,84	dd	2,849	dd	2,831	dd
2,60	m	2,593	m	2,594	m	2,593	m
2,522	d	2,536	d	2,515	d	2,508	d
2,327	d	2,329	d	2,327	d	2,321	d
2,222	dd	2,222	dd	2,232	dd	2,222	dd
2,058	m	2,062	m	2,057	m	2,058	m
1,989	md	1,989	md	1,989	md	1,981	m
1,798	d	1,81	d	1,807	d		
1,707	d	1,703	d	1,71	d		
1,669	d	1,664	d	1,664	md		
				1,386	md		

TABLA XIV

DIFRACTOGRAMAS DEL TIPO (B)

X-2		X-6	
d	i	d	i
7,44	f	7,5	f
3,73	m	3,74	m
3,62	ff	3,62	ff
3,52	f	3,52	f
3,25	ff	3,25	ff
3,18	f	3,18	f
2,593	m	2,593	m
2,32	dd	2,344	dd
2,104	md	2,103	md
2,045	m	2,045	m
2,023	d	2,022	d
1,973	m	1,974	m
1,799	d	1,788	d
1,753	d	1,75	d
1,632	d	1,632	d

- a) Las condiciones de precipitación que dan lugar a materiales con tamaños de grano fino, precipitados de tipo (A), producen también difractogramas pertenecientes a un solo tipo (I).
- b) Las estructuras de tipo (II) corresponden por su parte a los precipitados con pequeña proporción de finos, clasificados granulométricamente como de tipo (B).

4.162. Contraste con las estructuras obtenidas en la precipitación de diuranato amónico con NH_4OH .

No se han encontrado estudios estructurales referentes al diuranato precipitado con NH_3 anhidro. Por otra parte, una investigación amplia sobre las estructuras formadas y las variaciones paramétricas, escaparían al alcance del trabajo que aquí se expone y tampoco supondrían una contribución a los fines específicos del mismo.

No obstante se ha estimado interesante el contrastar mediante el análisis difractométrico las estructuras de los dos tipos diferentes de precipitados de diuranato obtenidos por Cordfunke y Curtis con NH_4OH . (Tabla XV).

Con este fin y en condiciones análogas a las empleadas por estos autores se realizaron dos ensayos de preparación de muestras de diuranato amónico.

La solución de partida para ambas fué:

S. de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ de 100 gr. de U/l.

TABLA XV - CONDICIONES DE PREPARACION DE PRECIPITADOS EN ADU CON NH_4OH .

	Ensayo I	Ensayo II
Reactivo	NH_4OH n	NH_4OH c
Velocidad de adición ...	3-4 ml/min.	Superior a 10 ml/min.
Tiempo de precipitación	70 min.	1 min.
Variación del pH	4-5 hasta subida final a 8.	Brusca hasta pH 8.
Temperatura	55 °C	55 °C
Agitación	Violenta	Violenta

Las dos muestras se filtraron y lavaron en embudo buchner secándose al aire sobre el mismo.

Los difractogramas con rayos X son los de la figura 41 reflejándose en la Tabla XVI las características de los mismos.

Comparados estos resultados con los obtenidos anteriormente se encuentra una correspondencia de parámetros con los tipos (A) y (B) de la precipitación gaseosa.

Parece, por tanto, concluirse que el mecanismo que rige la formación del diuranato amónico, es independiente del empleo de NH_3 gas o NH_4OH , en cuanto al aspecto estructural se refiere.

TABLA XVI - DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE ADU
 PRECIPITADO CON NH_4OH .

X-10		X-11	
d	I	d	I
-	-		
3,71	m		
3,62	ff	3,71	m
3,54	f	3,575	ff
3,24	ff	3,34	ff
3,19	f	2,885	dd
2,578	m	2,564	m
2,31	d		
2,094	md	2,327	d
2,04	m	2,222	dd
2,02	d	2,04	m
1,97	m	1,973	m
1,798	d	1,785	d
1,75	d	1,713	d
1,63	d	1,664	d

4.17. Estudio de la variación del área superficial.

Las superficies específicas de los precipitados obtenidos según las condiciones expuestas en la Tabla XVII , se determinan por el método del flujo continuo (3.22. ii.b).

Se empleó un sólo punto para definir las isotermas de adsorción por tratarse de rectas que pasan muy próximas al origen.

Los cálculos se realizaron con la sistemática indicada en la figura 42 donde se determina la superficie del precipitado X-1. Este resultado, juntamente con los otros cinco, cuyos cálculos no se acompañan, aparece en el tabla XVII.

En ella se han reunido, además de las condiciones de precipitación correspondientes, los resultados de los ensayos granulométricos y estructurales, sirviendo de exposición final para deducir las conclusiones relativas a la etapa de precipitación, que se señalan seguidamente.

4.18. Conclusiones generales referentes a la estructura y superficie de los precipitados.

- 1) Parece evidente la correlación entre las granulometrías (A) y (B) y las estructuras (I) y (II), definidas por rayos X.
- 2) Se observa así mismo una correspondencia estructural con los diuranatos precipitados con NH_4OH a pH superior a 6 e inferior a este valor, respectivamente y que, según Cordfunque, corresponden a las composiciones:

Identificación		Condiciones de precipitación					Definición de características			
Muestra.	Referencia.	Concentración gr.U/l.	Temperatura °C	V. agitación rpm.	V. adición l/min.	Granulometría.	Difractometría por rayos X	Area superficial m ² /gr.		
X-1	ac	100	80	350	3,0	F	A	33,3		
X-2	a	100	80	350	1,7	E	B	18,2		
X-3	K-II	30	80	350	1,7	F	A	24,5		
X-4	I	100	50	350	1,7	F	A	11,8		
X-5	c	100	50	350	3,0	F	A	16,2		
X-6	abc	100	80	500	1,7	E	B	20,6		
X-10	Con solución de hidróxido amónico N, a pH					6	B			
X-11	Con solución de hidróxido amónico C, a pH					6	A			

Figura 42

13

DETERMINACION DE SUPERFICIE ESPECIFICA

Fecha: 22-X-77

Muestra: *Uvacento* Ref.: *X-2*
 Tiempo desgasificación: *4 M* Temp. desg.: *90°C*
 Historia previa: *Uvacento*
 a) Procedencia: *Uvacento*
 b) Ensayos: I, II, III, IV
 d) Observaciones:

60.3

43.8

16.5
60.3

712
710

t_c

t_t

$t_c - t_t$

t_c

R

P_0

x Acat

Ades $V_{cal}(1-x)$

R_{+m}

R

P_m

0.2736×1.0028

$\frac{92744}{96715}$

$\frac{1}{\alpha} \cdot S_0$
 $= 3.84 \times 4.87$

x · Acat
 92744×4.165

$\frac{130.34}{1822.61}$

Ades · $V_{cal}(1-x)$
 $121.1 \times 1.9683 \times 0.7256$

37.058
36.1375
0.9213

$\frac{16.78}{99213}$

S
 $\frac{18.21}{}$

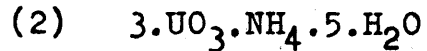
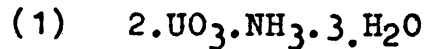
1133

123

777

1000

1774



3) La superficie específica, aunque en todos los casos de la precipitación de diuranato con NH_3 , tiene valores elevados que concuerdan con la sinterabilidad del UO_2 resultante (según la bibliografía y las experiencias previas realizadas), demuestra también ser sensible a las condiciones de precipitación, pudiéndose deducir lo siguiente:

- El área superficial de los precipitados aumenta con la elevación de temperatura.
- Dentro de la misma temperatura, se encuentra una correlación con el tamaño de grano.
- La disminución de la concentración de 100 a 30 gr. U/l. parece dar lugar a un incremento de la superficie específica.

4.2. PROCESO DE FABRICACION.

En el desarrollo experimental realizado hasta ahora, se ha conseguido cumplir los objetivos propuestos, con la obtención de diuranatos caracterizados por una limitada proporción de finos, definidos además mediante unos controles granulométricos, estructurales y superficiales.

Los puntos siguientes no tienen pues una misión específica de selección, sino más bien la de contratar, mediante la aplicación de las siguientes etapas de la historia previa, primero y del proceso de pastillado y sinterización después, la calidad del material elegido en orden a la obtención de pastillas de UO_2 .

Junto con la descripción del proceso seguido, se expondrá la labor experimental realizada para su desarrollo y puesta a punto.

La fabricación de pastillas a escala de Planta, se desarrolla en líneas generales según el diagrama de la figura 43.

Las etapas fundamentales del proceso son las de precipitación y reducción en la historia previa y las de prensado y sinterización en la obtención final de las pastillas.

Como etapas opcionales:

La calcinación previa del diuranato antes de la reducción final a UO_2 .

La desintegración mecánica para mejorar las características de la materia prima.

La adición de lubricante para facilitar el prensado.

Y como etapas auxiliares:

El granulado necesario para obtener una buena alimentación de la prensa.

La eliminación de lubricante antes de la sinterización final.

Para el establecimiento de la línea de fabricación y una vez especificada la etapa de precipitación, se va a tratar en primer término de las etapas de vía seca de la historia previa.

4.21. Calcinación.

La calcinación, como etapa intermedia en la obtención del UO_2 a partir de los precipitados $U^{(VI)}$ puede ser evitada, efectuando la reducción directa de los precipitados, como se

PROCESO DE OBTENCION DE PASTILLAS DE UO₂

E T A P A S

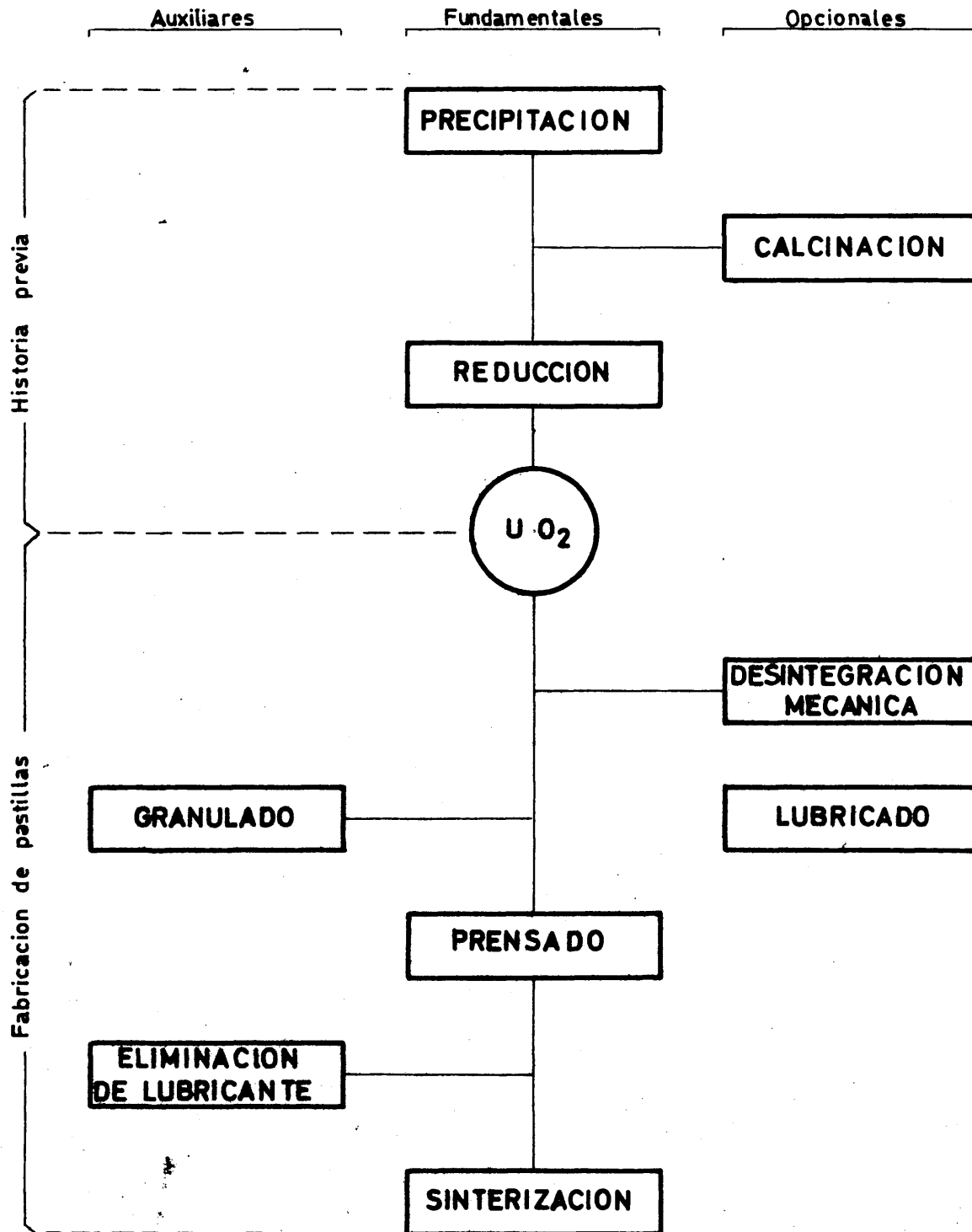


FIG. 43

indicó al tratar de los procesos de obtención del UO_2 . En el caso presente, no obstante, se pasa por un óxido cuyas características condicionan las del UO_2 final.

Estas características dependen de dos factores:

- a) De la composición de los productos intermedios.
- b) De las variaciones superficiales de éstos.

Factores que es preciso estudiar separadamente para definir las especificaciones de calcinación, lo que se hace en los puntos siguientes.

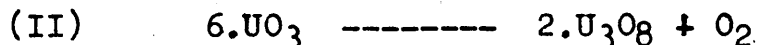
4.211. Composición de los productos intermedios.

Para conocer los intervalos de formación de los compuestos posibles en la calcinación del diuranato seleccionado, se ha obtenido el diagrama termogravimétrico y termodiferencial, figura 44.

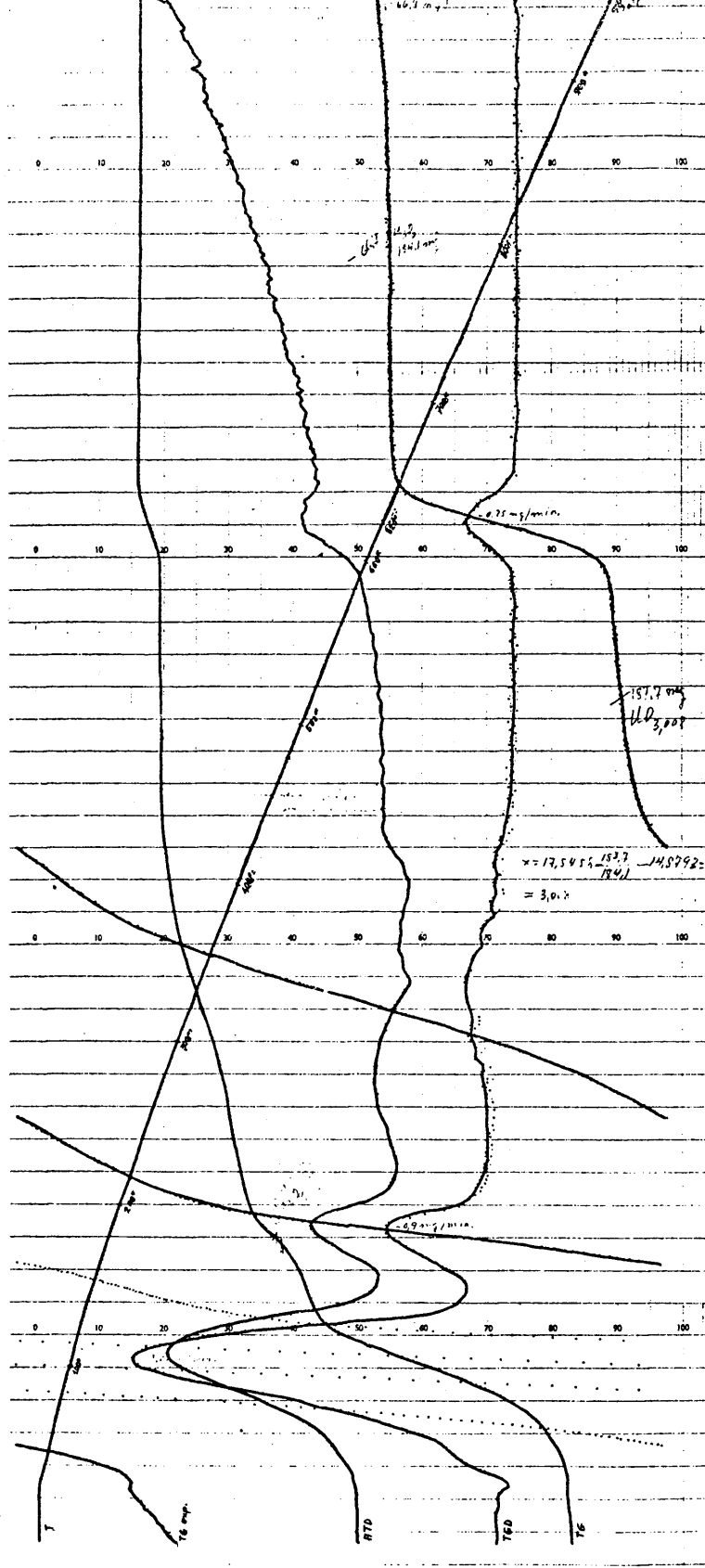
Existen por lo tanto dos óxidos intermedios posibles. El primero procedente de la descomposición del diuranato con pérdida de amoníaco y agua:



y el segundo de la reducción de este último óxido a temperatura más elevada según:



La primera reacción tiene lugar a temperaturas de 450 a 500°C y la segunda por encima de esta última temperatura.



JEN	D.M.	Lab.	CONTROL
TG		Ref.	
MUESTRA:			
T. máx.	°C	°C/min	
TG Expa.	mg/polg.		
ATD	V		
TGD	mg/min		
Atmósfera:			

FIGURA 44 -- AED -- T6 de cloruro amónico.

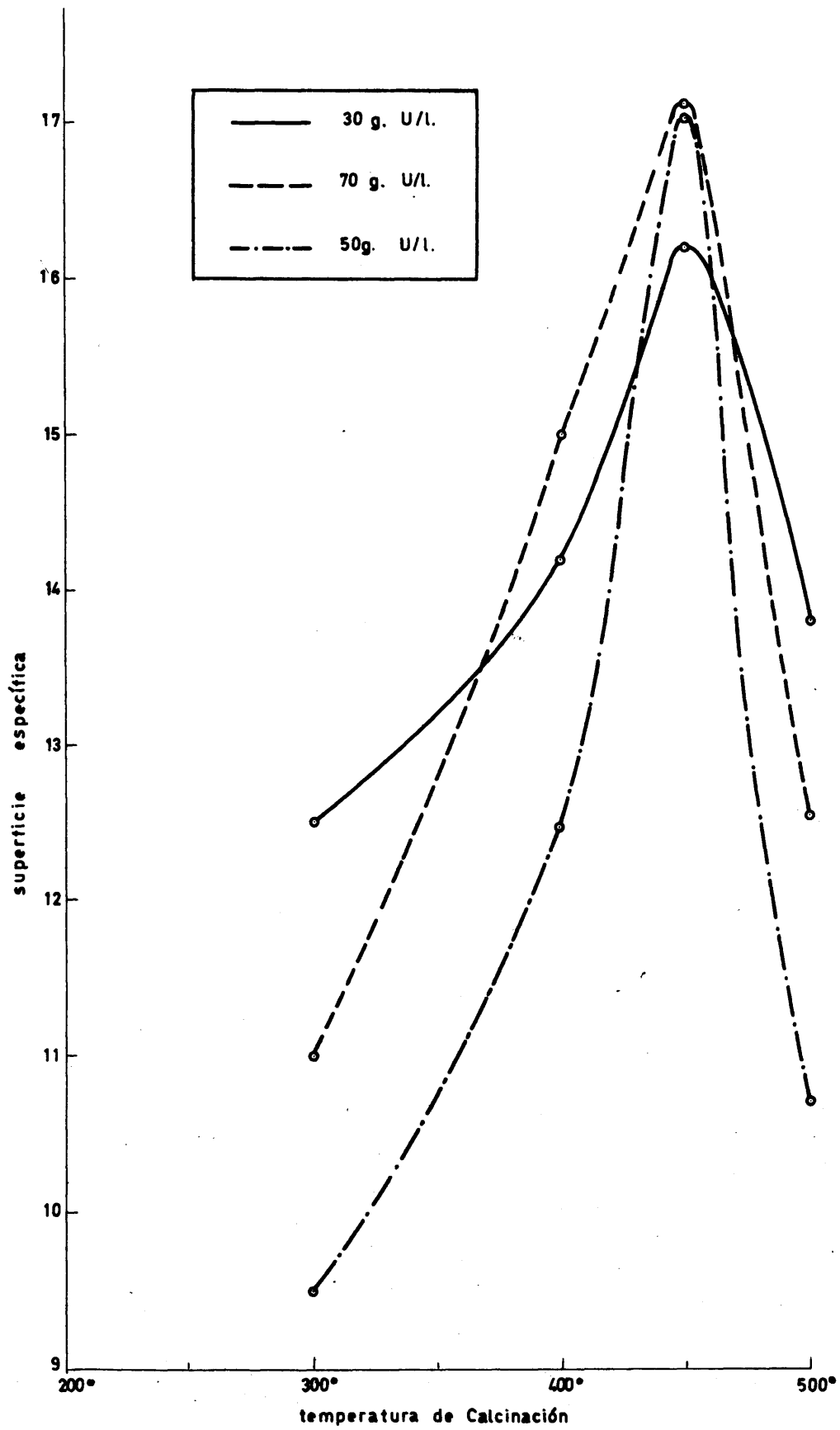
4.212. Variaciones superficiales.

La superficie de los óxidos intermedios, depende de la temperatura y del tiempo de calcinación. La dependencia del tiempo es evidente en las reacciones por vía seca, teniendo en cuenta que en los sólidos los transportes de calor y de materia están sujetos a una serie de limitaciones. El tiempo en que se alcanza el equilibrio en cada reacción, es función de las características granulométricas y estructurales del material y de los equipos y reactores empleados (hornos de bandejas, rotatorios, de lechos fluidizados, etc.).

Sin embargo y como característica general, respecto a las calcinaciones del diuranato amónico (también del peróxido de uranio), se observa la existencia de un máximo de superficie específica a temperaturas de 450 a 480 °C, figura 45.

Existen, por tanto, tres posibilidades extremas para obtener óxidos de características superficiales diferentes aparte de la gama de valores intermedios, que se observan en las curvas de variación de superficie:

- a) El intervalo de 280 a 300°C, en el que se obtienen superficies medias, del orden de 5 a 10 m²/gr., y donde el óxido intermedio es el UO₃.
- b) De 450 a 500°C se obtienen óxidos con superficies del orden de 15 a 20 m²/gr., de estructuras no muy bien definidas.
- c) Por encima de los 500°C, vuelven a producirse superficies bajas, que decrecen de modo exponencial con la temperatura.



CURVAS DE CALCINACION
FIG. 45

La explicación de estos hechos no solamente es de carácter estructural, formación de UO_3 y U_3O_8 , en el caso de (a) y (b) y de un óxido naciente en el (c). También influyen fenómenos de crecimiento de grano y sinterización.

Encontrándose en los factores anteriores las posibilidades superficiales de los óxidos intermedios, queda por decidir el tipo de calcinación aplicable al proceso de fabricación que se pretende emplear, lo que se expone en los puntos siguientes juntamente con los antecedentes bibliográficos y labor experimental realizada.

4.213. Elección de programa.

1) Antecedentes bibliográficos.

Los distintos intervalos de calcinación antes expuestos, han sido aplicados en proceso de Plantas reales de fabricación de combustibles, así como se ha ensayado también la reducción directa del diuranato.

Las conclusiones a que han llegado los estudios correspondientes se pueden resumir en los siguientes puntos:

a) Calcinación a temperaturas de 380 a 400°C.

El óxido obtenido (UO_3), da lugar en la reducción a una urania de moderada superficie específica (2 a 6 $m^2/gr.$), dependiendo de la temperatura de reducción. Este intervalo de calcinación ha sido en algunos procesos de fabricación de pastillas de UO_2 (33, 34), una característica específica de este intervalo es la constancia estructural, pues la variación paramétrica por intermedio del UO_3 es menor que la que tiene lugar con el paso por U_3O_8 . En cuanto a los inconvenientes, se derivan del riesgo

de falta de homogeneidad del producto y los elevados tiempos de calcinación que requieren los tratamientos, cuando se utilizan lechos fijos, para alcanzar el equilibrio en las reacciones.

b) Calcinación a temperaturas de obtención de máxima superficie específica (400 a 480°C).

Cuando se pretende obtener uranias de elevada superficie específica ("uranias activas"), es preciso emplear óxidos intermedios en estado nascente, que se producen en este intervalo de temperatura. El empleo de estas uranias activas, si bien permite sinterizar el UO_2 a temperaturas del orden de 1.200 a 1.400°C, presentan el riesgo de formación de grietas en el prensado, eliminación de lubricante o sinterización.

A pesar de estas dificultades, Bel, Delmás y Fraçoise (35) han desarrollado un proceso a escala de planta de fabricación, que parece tener resultados satisfactorios. El proceso exige, no obstante un programa especial de reducción, para evitar la disminución de la superficie específica en el paso a UO_2 , como se verá al tratar de la etapa final de obtención de la materia prima. En cuanto al prensado, se resuelve con el empleo de prensas de vacío.

c) Calcinación a temperaturas superiores a 500°C.

A estas temperaturas se obtienen óxidos de color pardo verdoso a pardo oscuro, de amplia gama de superficies específicas pero con tendencia a disminuir, como se dijo anteriormente, al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación. El mecanismo por el que se produce esta disminución de superficie parece ser el de crecimiento de grano y sinterización del U_3O_8 formado.

ii) Resultados experimentales.

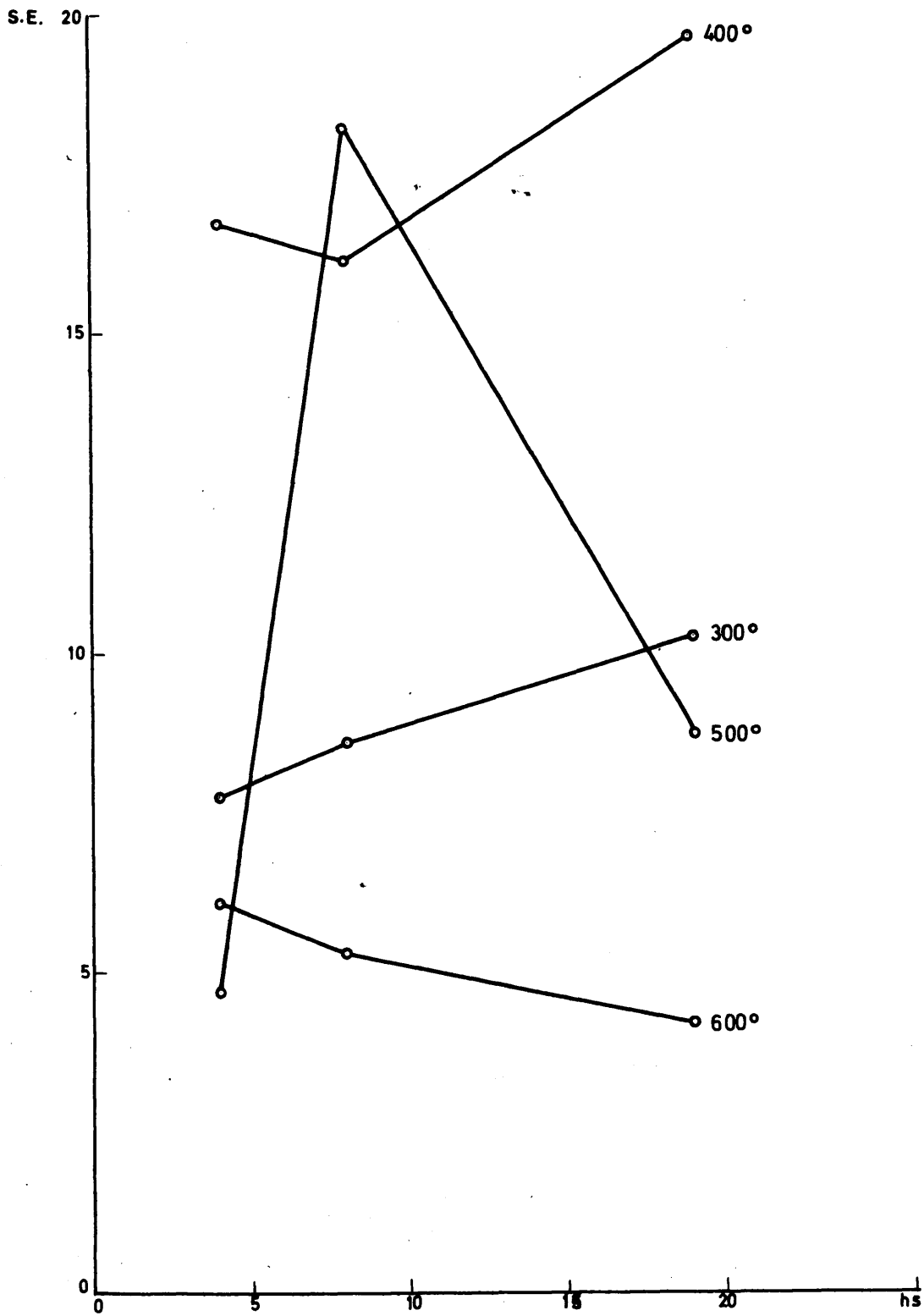
En el desarrollo experimental se han tenido en cuenta dos objetivos fundamentales:

- I. La obtención de una superficie adecuada.
- II. La homogeneidad del material.

En un trabajo de investigación realizado últimamente (36), se estudió la calcinación del diuranato amónico a distintas temperaturas y tiempos, con el objeto de deducir unas condiciones de superficie y reproducción adecuadas en el UO_2 resultante. En la figura 46 se representan las variaciones superficiales con el tiempo, de muestras calcinadas a temperaturas de 300, 400, 500 y 600°C.

Bajo el punto de vista (II), las temperaturas de 300, 400 y 600°C, parecen las más adecuadas, porque permiten, en un intervalo amplio de temperaturas, la obtención de una superficie relativamente constante. Una observación más detallada de las isotermas demuestra sin embargo que a 300 y 400°C una permanencia del material en el horno para lograr la homogeneidad, produce un aumento de la superficie específica, no deseable en las restantes etapas de fabricación de las pastillas. En este sentido y de acuerdo con las observaciones bibliográficas se ha comprobado que una superficie superior a 6 m²/gr., no es aconsejable.

Del análisis de las otras dos curvas parece deducirse, que entre 500 y 600°C ha de encontrarse un intervalo de temperaturas en el que el óxido intermedio, en un tiempo inferior a 20 horas debe poseer una relativa constancia superficial, con



ISOTERMAS DE VARIACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA CON LA TEMPERATURA DE CALCINACION.

FIG. 46

tendencia asintótica, en un intervalo de superficie aceptable.

Esto supondría una optimización de parámetros bajo los puntos de vista (I) y (II).

Con el fin de comprobar la hipótesis anterior, se han obtenido isotermas de superficie específica a temperaturas de calcinación de 550 y 600°C, que son las de la figura 47.

En ella puede observarse lo siguiente:

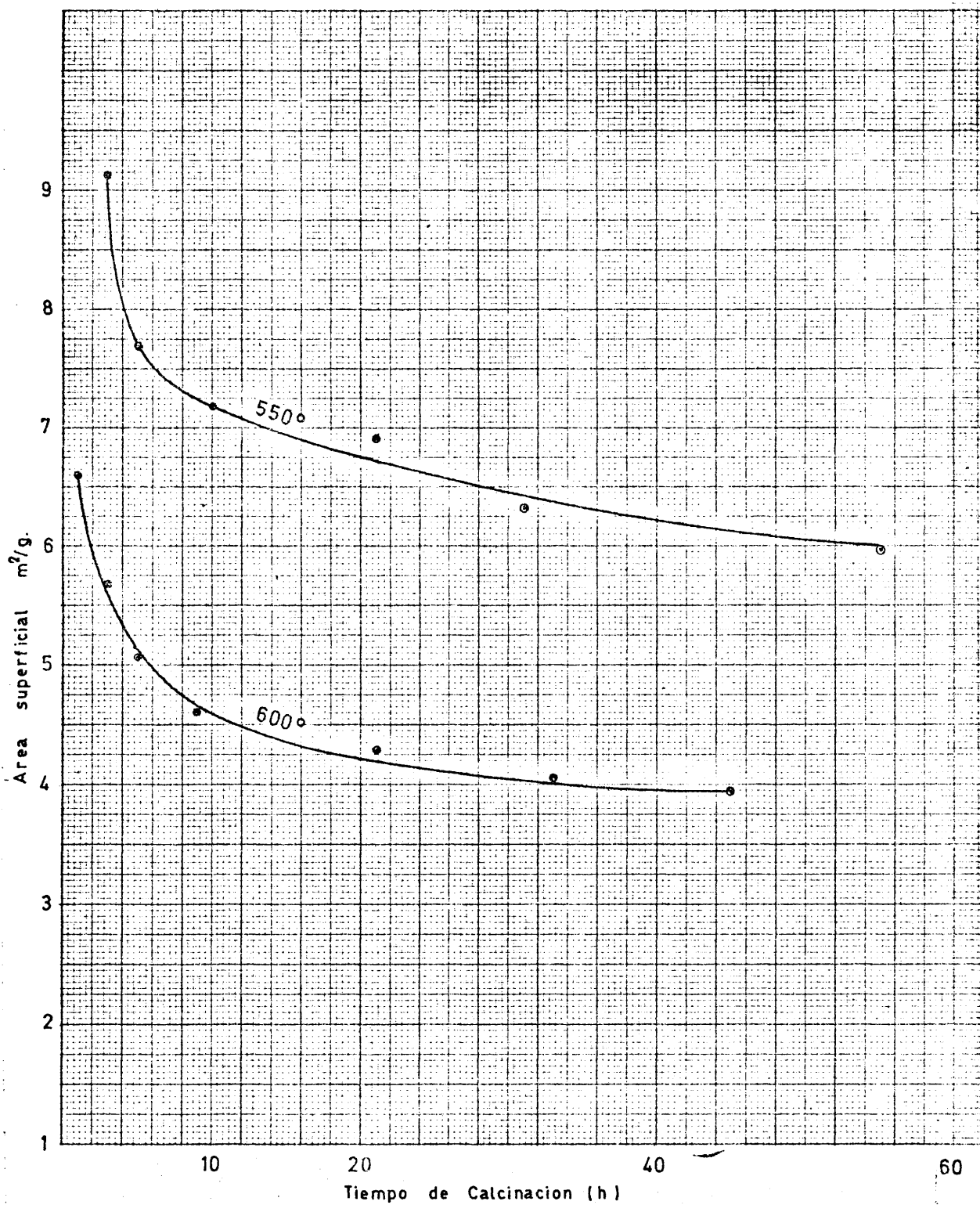
- a) Que la calcinación a 550°C da lugar a una superficie de 6 a 8 m²/gr. en unos tiempos de permanencia de 18 a 45 horas, suficientemente amplios para esperar una homogenización del material calcinado, aún en lechos estáticos.
- b) Que la calcinación a 600°C, es aún menos sensible al tiempo, aunque sin embargo la superficie es ya de un orden excesivamente bajo para esperar un UO₂ suficientemente sinterizable.

Con relación a esta última observación se ha demostrado experimentalmente, en un trabajo de activación de UO₂ por ciclado, que un U₃O₈ de superficie de 4 m²/gr. da lugar a un UO₂ de menos de 3 m²/gr. de superficie específica.

Parece pues deducirse, con el propósito de obtener una especificación para el proceso de obtención de UO₂ de calidad cerámica que:

Una temperatura de 550°C y un tiempo de 18 a 45 horas puede ser una condición aplicable a la etapa de calcinación.

Fig.47 Calcinación de diuranato amónico.
Isotermas de superficie específica.



M. SOL, EXKATOR, VAVCA REPUBLICA

4.214. Curvas de sinterabilidad.

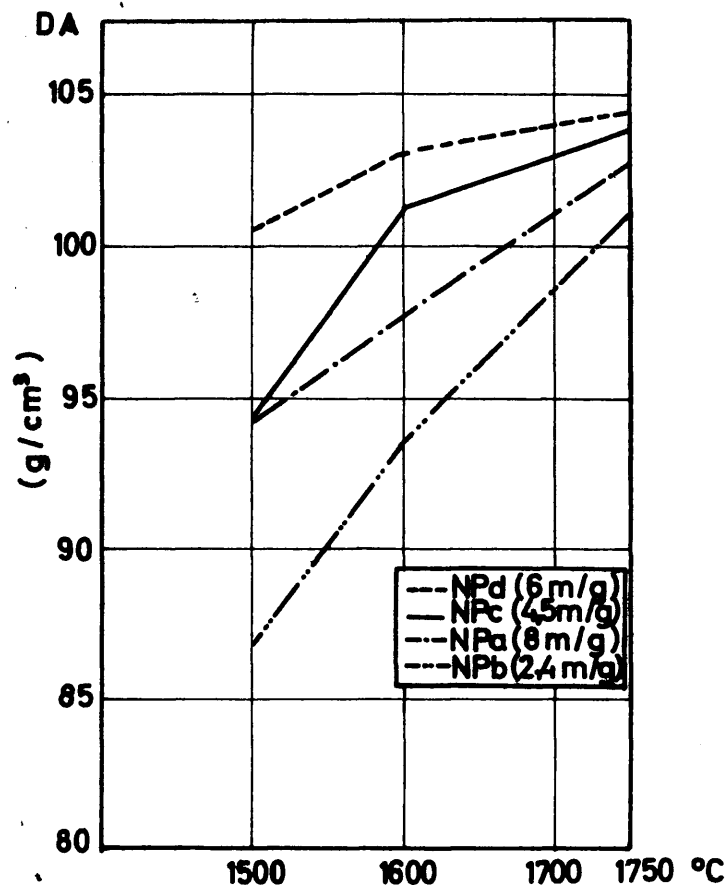
Para caracterizar la mayor o menor facilidad de sinterización de las uranias, hay que tener en cuenta dos factores:

- Por un lado el aspecto cinético del progreso de la sinterización.
- Por otra parte el grado de sinterización, o densidad aparente final alcanzada.

Ambos factores dependen fundamentalmente de la naturaleza de las uranias, pero también del programa de calentamiento empleado. El procedimiento que más se utiliza para la definición de la facilidad de sinterización de las uranias es el de obtener las "curvas de sinterabilidad", que reflejan la densidad aparente de pastillas, obtenidas a diferentes temperaturas y con programas de calefacción análogos. El programa se refiere a la velocidad de subida y bajada y al tiempo de permanencia.

En la figura 48 , se han representado las curvas de sinterabilidad de una serie de uranias, estudiadas con el propósito de comprobar la adecuación del proceso de Planta de fabricación de pastillas a diferentes tipos de materias primas (38).

Las curvas Npd y Npb corresponden a uranias procedentes de diuranato amónico calcinado a 500 y 600°C respectivamente. La diferente sinterabilidad de ambas uranias demuestra la importancia del control de temperaturas en la etapa de calcinación.



CURVAS DE SINTERABILIDAD

FIG. 48

4.215. Contraste por micrografía electrónica.

Para estudiar las posibles razones estructurales del comportamiento anterior, se obtuvieron micrografías electrónicas de los polvos de UO_2 . Esta técnica, como se señaló al hablar de los distintos procedimientos de determinación de superficie de sólidos, permite en muchos casos, una distinción de características morfológicas responsables del comportamiento fisicoquímico de los polvos.

Se empleó para las micrografías el procedimiento de la réplica con carbón y el resultado es el de la figura 49.

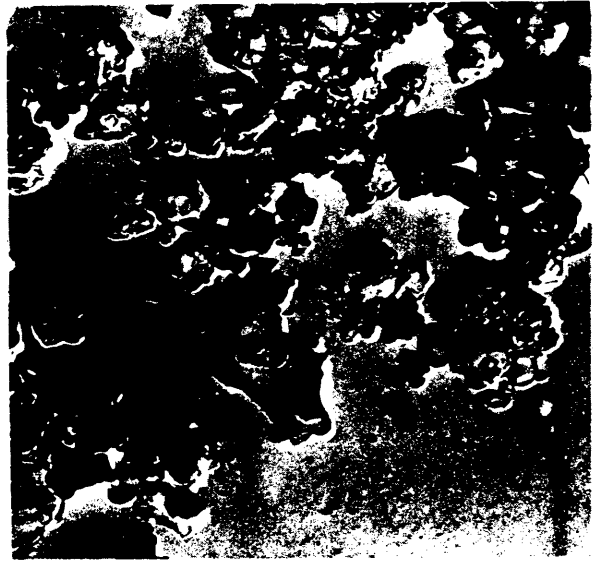
En estas micrografías, parece encontrarse bien patente la diferencia estructural de ambas uranias, que se manifiesta por el aspecto denso y de fractura concoidal de los polvos de la muestra Npb, que reflejan la existencia de un proceso de sinterización en el U_3O_8 originario, frente a la estructura abierta y de tamaño de grano fino de las cristalitas, en el aglomerado de la figura Npd.

4.22. Etapa de reducción.

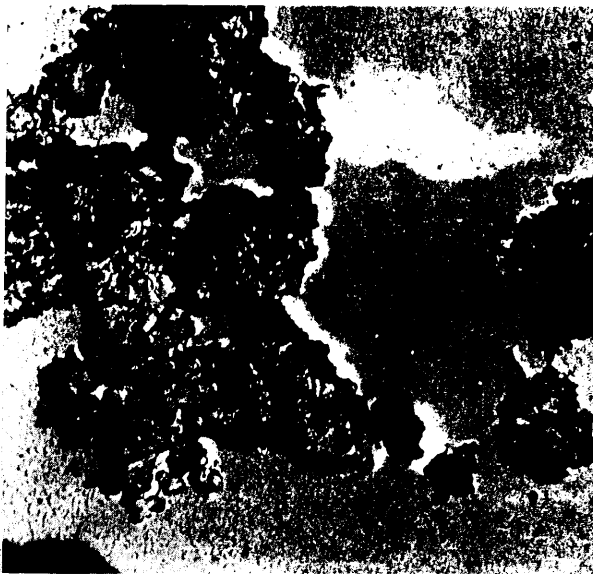
El proceso final en vía seca de la historia previa, puede influir de modo decisivo sobre las propiedades de la urania, por lo que es preciso controlar los factores y mecanismos que intervienen. Estos se estudian en el próximo punto, y como consecuencia se resumen en el siguiente las especificaciones elegidas para el programa de reducción.



NPA



NPB



NPC



NPD

FIGURA 49 - Micrografias electrónicas.

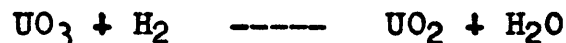
4.221. Factores determinantes.

Los fundamentales son tres:

- i) La exotermicidad de la reacción.
- ii) El carácter pirofórico de las uranias.
- iii) La elevación de temperatura en el UO_2 formado, por incorporación del O intersticial.

1) Problema de la exotermicidad.-

La reducción de los óxidos intermedios, según las reacciones



es de tipo exotérmico. Su cinética según algunos autores (39, 40, 41) se puede expresar por una reacción de primer orden respecto a la fracción reducida. Otros estiman que es controlada por una fase que rodea al óxido (42, 43), mientras que la reacción de orden cero, es también sustentada por algunos (44, 45), como mecanismo cinético de la reducción del óxido pulverulento.

En muchos casos puede expresarse, no obstante, por la ecuación:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{ds}{dt} = K p A \quad (1)$$

donde los términos diferenciales son la fracción reducida (r) y sin reducir (s), con relación al tiempo, p la presión parcial del H en la superficie del óxido, A es una variable que

representa el área de reacción y K una constante de proporcionalidad.

Las características cinéticas específicas de cada tipo de óxido, se deben a los siguientes factores:

- a) La variación del área superficial, que tiene lugar en los campos de estructura.
- b) El grado de agregación del material y tamaño de las cristalitas.
- c) El hecho de que, por tratarse de un material sólido, solamente una fracción superficial es en principio accesible al gas reductor y nuevas interfases han de provenir de las roturas y agrietamientos de los cristales, en su cambio de estructura, para que la reacción progrese.

Estos factores dan lugar a que, en vez de obtenerse una linealidad de acuerdo con la ecuación cinética (1), se produzca un espectro específico de cada tipo de urania, que enmascara la curva en S característica de esta clase de procesos.

Pero al margen del comportamiento específico, por el hecho de tratarse de un material sólido, la reacción tiene dos fases diferenciadas:

- (A) Fase inicial, de reducción de las capas superficiales del óxido que se encuentran primeramente en contacto con el H_2 .
- (B) Fase de carácter progresivo, en la que la reacción se extiende a las estructuras internas.

El hecho importante, bajo el punto de vista de la técnica de la reducción, es que la fase (A), por ser la reacción si-

multánea en toda la superficie, genera una cantidad de calor que al no disiparse (caso particular de los lechos de polvos fijos) provoca un aumento de temperatura y simultáneamente de la velocidad de reacción, con lo que la temperatura puede llegar a producir un crecimiento de grano y sinterización del UO_2 formado, con disminución anómala de la superficie específica.

El riesgo será tanto mayor cuanto mayor sea el espesor de la capa y la superficie del óxido inicial.

Para evitarlo se han empleado dos procedimientos:

- Disminución de la presión parcial del hidrógeno reductor por dilución con nitrógeno. Evidentemente, de acuerdo con la ecuación (1), con p disminuye también la velocidad de reacción, permitiendo que el calor pueda disiparse.

Este procedimiento ha sido empleado por Caldwell (44) en la preparación de óxidos cerámicos de uranio y plutonio. Como gas reductor se utiliza mezclas con 3 a 6 % de H_2 consiguiendo disminuir el efecto exotérmico hasta un grado controlable, que no afecta a la superficie del UO_2 resultante.

- Empleo de un escalón de reducción a baja temperatura, para mantener la reducción primaria de la superficie del polvo a un nivel controlable.

Este método ha sido empleado por Delmás y Françoise en el proceso ya citado de obtención de uranias de alta sinterabilidad.

Utilizan temperaturas de prereducción de 400°C seguidas de una elevación lineal y un escalón final para fijar la superficie.

ii) El carácter pirofórico de las uranias.

Las características pirofóricas de los polvos en general se manifiestan cuando los tamaños de las cristalitas son extremadamente finos. En el caso del UO_2 el riesgo de combustión se agrava aún más por el hecho de su facilidad de oxidación a temperaturas relativamente bajas.

Las condiciones de piroforicidad en las uranias se obtienen cuando la temperatura de reducción es muy baja, del orden de 500°C.

iii) La reoxidación exotérmica.

El UO_2 , como se señaló al exponer los fundamentos del fenómeno de sinterización, se caracteriza por su desequilibrio estructural, que supone un exceso de energía libre.

Este estado se equilibra en presencia del aire por admisión de O en posición intersticial de red o solución sólida (óxido no estequiométrico).

La posibilidad de incorporar este O en la red parece estar limitada por la formación del U_4O_9 , sin variar hasta esta composición la estructura cúbica centrada, tipo fluorita del UO_2 , verificándose solamente una distorsión de parámetros (45).

Ahora bien, El mayor o menor alejamiento de la estequiometría, que la urania adquiere espontáneamente al salir del horno de reducción, está íntimamente relacionado con su superficie específica, pudiendo establecerse una correlación sensiblemente lineal entre los dos parámetros. Evidentemente esta correlación pone de manifiesto que el desequilibrio superficial del UO_2 es un reflejo del propio desequilibrio estructural.

La importancia que puede tener el fenómeno de incorporación de O en la red del UO_2 , se deriva del hecho de que en este proceso se desarrolla una cantidad de energía que se traduce en una elevación de temperatura.

Como en el caso de la piroforicidad, el riesgo de sobrepasar una temperatura determinada se debe a la posibilidad de oxidación del UO_2 a U_3O_7 , UO_3 amorfo e incluso a U_3O_8 , en el caso de lechos fijos de determinado espesor, o uranias activas, en las que la admisión de oxígeno es mayor de acuerdo con su superficie.

La forma de evitar esta oxidación es la de controlar la incorporación del O a velocidad lenta, de modo que permita la disipación del calor producido, operación que se conoce con el nombre de "pasivado".

Los métodos que se emplean para ello son dos (33):

- a) Incorporación de un líquido de UO_2 reducido, de modo que quede adsorbido por la superficie de éste y sirva de pantalla de difusión para el O .

- b) Oxidación controlada mediante una mezcla de $N_2 + O_2$, que como en el caso de la reducción con $N_2 + H_2$ limita la velocidad de reacción por disminución de la presión parcial del gas reactivo.

4.222. Elección del programa.

El estudio de los factores anteriores y los resultados experimentales obtenidos por la aplicación de sus posibilidades de realización se concluye en este punto, juntamente con la definición de unas especificaciones finales para la etapa de reducción.

En relación con la exotermicidad, se han ensayado los dos procesos expuestos con el siguiente resultado:

El empleo de mezclas $N_2 + H_2$, como protección de la superficie específica del óxido, sólo dió resultado satisfactorio a temperaturas bajas del orden de $550^{\circ}C$, obteniéndose a temperaturas más elevadas una disminución superficial con óxidos intermedios de superficie inicial de 6 a $8 \text{ m}^2/\text{gr}$.

La explicación de este comportamiento, que a primera vista parece no estar de acuerdo con las consideraciones teóricas podía ser la siguiente:

"El frenado de la velocidad de reacción, como consecuencia de la disminución de la presión parcial del H_2 , permite el crecimiento de grano y sinterización del U_3O_8 que aún no ha reaccionado".

Se trataría pues de una reducción de superficie en la fase U_3O_8 y no en la de UO_2 .

El segundo procedimiento de empleo de un escalón de reducción superficial a baja temperatura, seguido de otro de estabilización ha producido en cambio materiales con superficies específicas concordantes con los resultados esperados para la reducción de los óxidos intermedios. Las temperaturas empleadas para los dos escalones de reducción fueron de 400 a 700°C respectivamente.

Para prevenir la piroforicidad del UO_2 se realizaron las reducciones finales a la temperatura de 700°C como indica el segundo escalón del programa anterior.

Para el pasivado se ensayaron los dos procedimientos con resultado satisfactorio en ambos casos, empleando mezclas de $N_2 + 2\%$ de O_2 sobre bandejas de reducción de 20 mm. de espesor en el lecho, en un caso y 1 o/oo de Cl_4C como líquido de adición.

Las especificaciones finales que se aplicaron en la reducción del óxido intermedio fueron las siguientes:

Reducción en horno de hidrógeno.

En bandejas con 1 Kg. de $U_3O_8/20$ mm. de lecho.

Programa de temperaturas: Escalón de 2 H a 400°C/subida hasta 700°C/estancia de 2 H a esta temperatura.

Pasivado en frío, con mezcla de N_2 y 10 % de aire. Opcionalmente: con 1 o/oo de Cl_4C sobre las bandejas.

4.3. FABRICACIÓN DE PASTILLAS.

Seleccionadas en los puntos anteriores las especificaciones para la obtención de la materia prima, el contraste final de sinterización se ha hecho aplicando un proceso de fabricación de pastillas de UO_2 puesto a punto en la Planta cuya vista general es la fotografía de la figura 50 y de acuerdo con el diagrama de flujo de la figura 51.

Esta planta se proyectó y montó en el año 1.960 para la fabricación de pastillas de UO_2 (U natural). Con el propósito de procesar material enriquecido, últimamente se han hecho algunas modificaciones que dan un mayor automatismo en los procesos, evitan la contaminación en el manejo y ayudan a cumplir las especificaciones de seguridad. La fotografía de la figura 50 muestra la distribución actual de los equipos dotados de cajas de guantes.

4.31. Etapas del proceso.

Habiéndose expuesto en los primeros puntos los fundamentos del método cerámico de prensado en seco, aquí se hará solamente una descripción de las etapas, con los equipos empleados y su aplicación.

i) Desintegración mecánica. (Molienda)

Es una etapa de mejora de características (1.311.) y se ha reducido en el proceso actual a una simple rotura o desatado de aglomerados, con un tiempo mínimo (1,5 h. en molino de acero inoxidable con bolas de rodamiento).

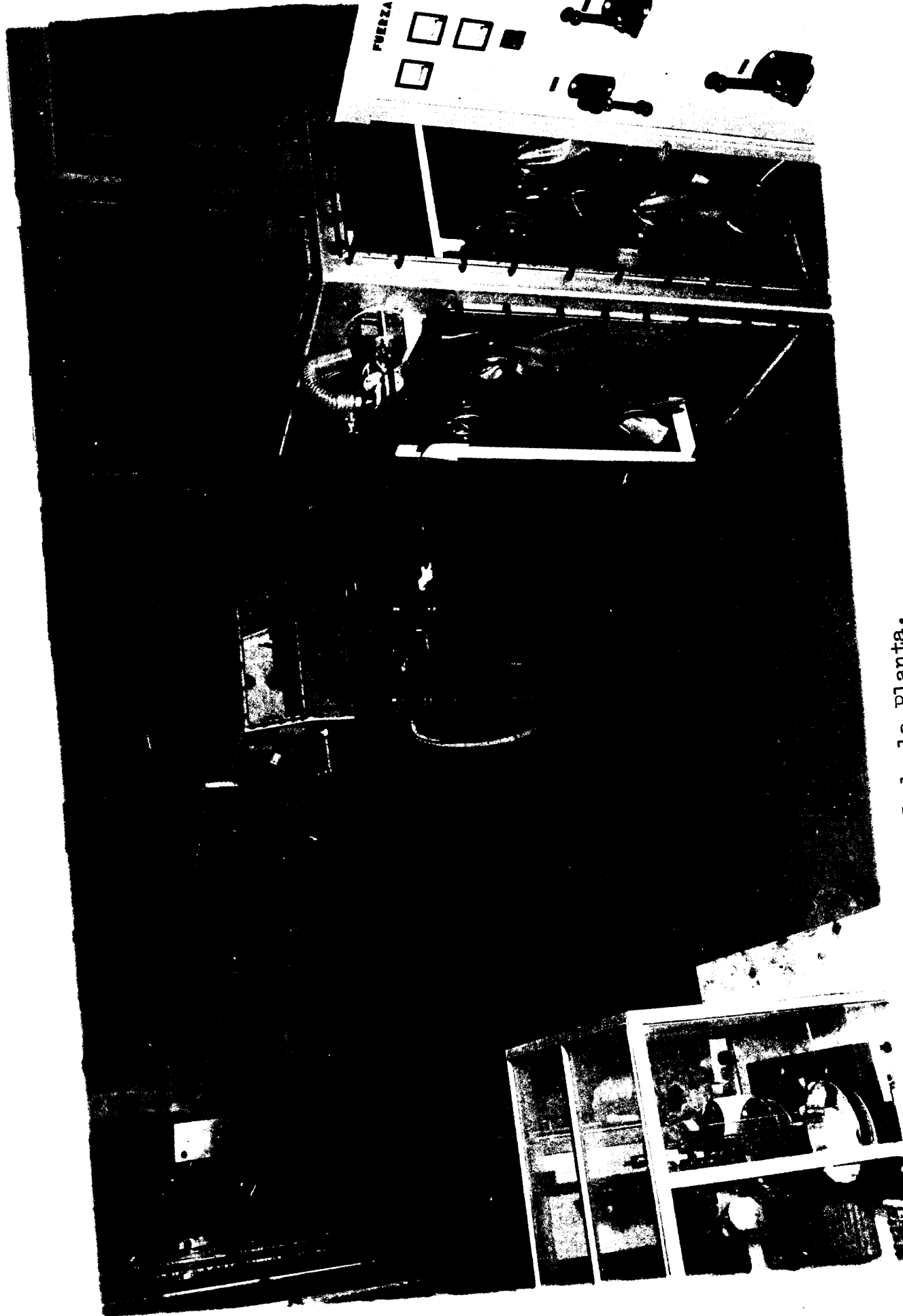
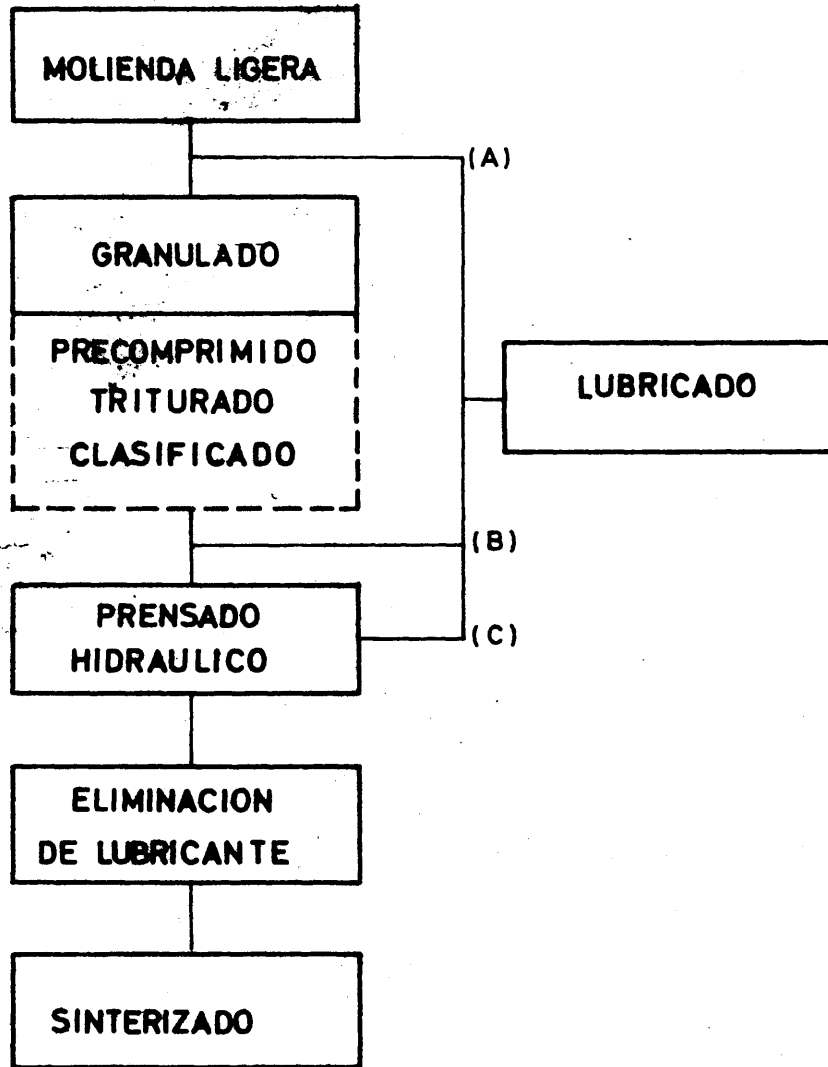


FIGURA 50 - Vista general de la Planta.

DIAGRAMA DE FLUJO



(A) Sobre el producto molido

(B) Sobre el granulado

(C) Lubricación de punzones

FIG. 51

A esta simplificación ha contribuido la selección granulométrica estudiada en el primer punto de la labor experimental, por conseguir unas características cerámicas adecuadas sin necesidad de un tratamiento posterior de la materia prima. En este sentido conviene tener presente que una excesiva proporción de tamaños finos da lugar a la aglomeración de los polvos en las etapas de vía seca.

El equipo de molienda utilizado dispone de molinos cuyo tamaño permite el traslado a las cajas de guantes para su carga y descarga. En esta caja se realiza un tamizado de material molido para su homogeneización.

ii) Granulado.

Esta operación, para asegurar la alimentación de la prensa automática (1.311.), se llevaba a cabo en el proceso inicial de la planta, con ayuda de aglomerantes.

El granulado de aglomerantes (alcanfor disuelto en Cl_4C y alcohol etílico) consistió en la formación de una masa plástica con el polvo de UO_2 , por amasado en una mezcladora de alabes y obtención de vermes a través de la chapa horadada de una granuladora centrífuga. En esta misma operación se añadió ácido esteárico para el lubricado de la prensa.

Las proporciones empleadas fueron:

Alcanfor	1,0 %
Acido esteárico	0,7 %
Cl_4C	15 a 20 %
Alcohol	(1:2)

El granulado por precompresión es utilizado en el proceso actual y consiste en obtener pastillas a presión de 700 Kg/cm^2 , que se trituran en un molino de muelas verticales y se clasifican por un tamiz de 1 mm. de luz.

iii) Lubricado.

Esta operación tiene por finalidad la de proteger el funcionamiento de las prensas automáticas mediante un agente lubricante.

En el proceso original, como se ha visto anteriormente, se añadía el lubricante juntamente con el aglomerante en el momento del amasado.

Actualmente se añade antes del precomprimido, sobre el polvo molido contenido en la mezcladora, empleando la misma proporción de 0,7 % de ácido esteárico disuelto en 10-12 volúmenes de Cl_4C . La adición de lubricante en este punto del proceso viene condicionada por el empleo de una prensa rotativa de gran rendimiento para el precomprimido, la cual exige evidentemente la protección de punzones y matrices durante el prensado.

Otra alternativa es la de añadir el lubricante sobre el granulado, lo que es posible realizar cuando se emplean prensas hidráulicas, más lentas, para obtener los precomprimidos.

Una alternativa final es la del lubricado directo de los punzones de la pastilladora, operación que exige el montaje de lubricadores especiales en la máquina. Con este último procedimiento es posible prescindir de la adición de sustancias orgánicas y por tanto evitar el riesgo de contaminación de C y de formación de fases de carburo o U metal, perjudiciales bajo

el punto de vista de la resistencia a la corrosión (50).

iv) Pastillado.

El empleo de prensado mecánico en el proceso inicial de la planta se ha sustituido por prensado hidráulico en una prensa automática de diseño especial, figura 53 , para trabajar con materiales de U enriquecido y plutonio.

Las características de esta pastilladora son las siguientes:

Está dotada de caja de guantes, panel de control y mandos exteriores, que permiten tres tipos de funcionamiento: automatismo, semiautomatismo (pastilla a pastilla) o manual, este último para el movimiento independiente de los órganos de la máquina en el cambio o ajuste de matrices y punzones.

Posee un ciclo especial de prensado, con expulsión de las pastillas bajo presión y descompresión gradual, para evitar la formación de grietas. Todas las etapas del pastillado: carga, compresión, mantenimiento de la presión, expulsión y relajación se pueden programar a voluntad para acomodarse al producto empleado. La alimentación del granulado se hace por una tolva y un carro de transporte del granulado, que actúa así mismo como mecanismo de traslado de las pastillas hacia la bandeja de recogida. En el panel de control dispone además de un programador de presión, un sistema de alarma e interrupción del ciclo por falta de producto de alimentación y un totalizador del número de pastillas y programador de series.

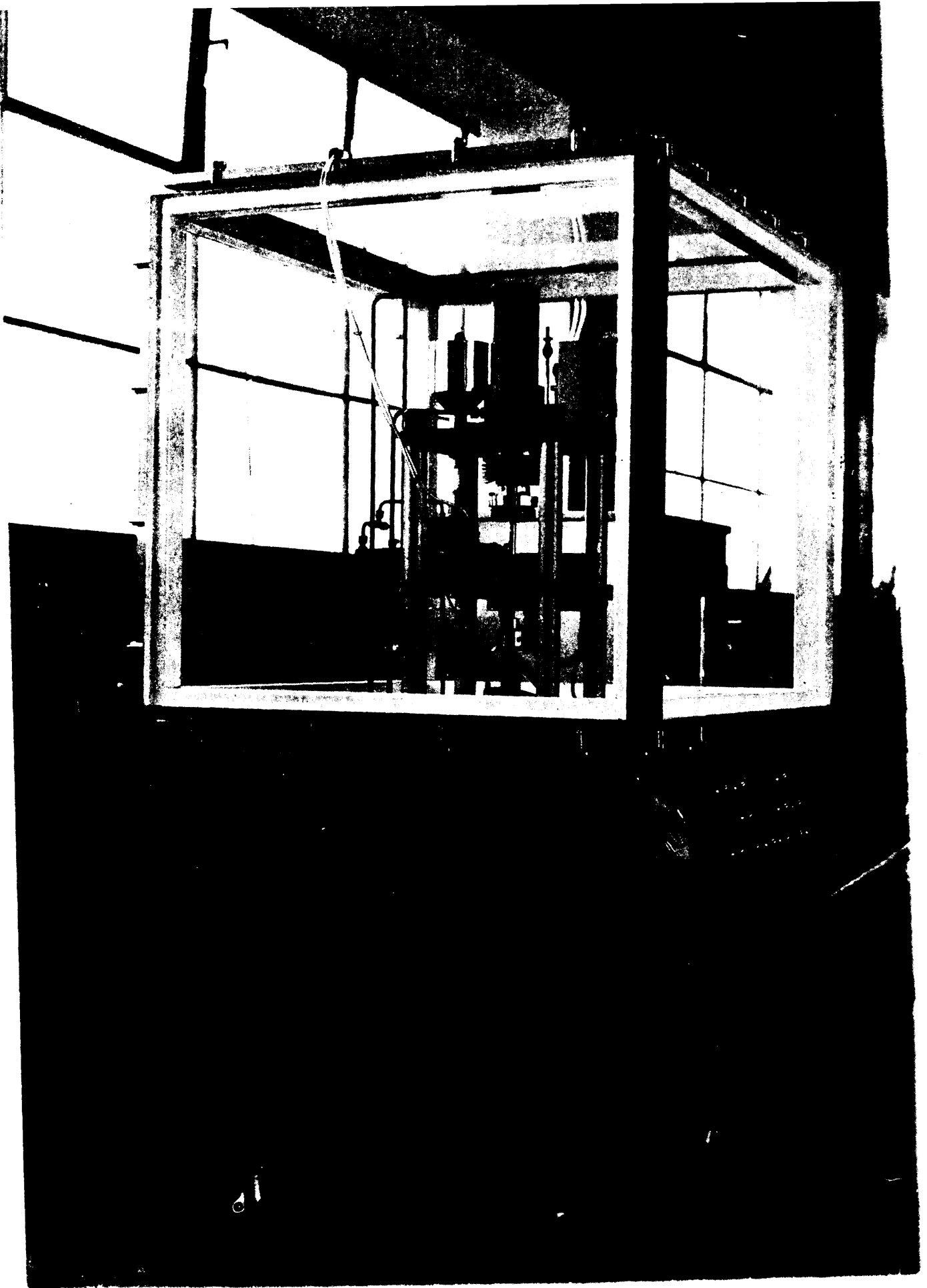


FIGURA 53 - Prensa de pastillado.

v) Eliminación de lubricante.

Se hace necesaria cuando se emplean hornos de sinterización discontinuos calentados por radiación directa de resistencia de Mo y pequeños caudales de hidrógeno.

La eliminación en este caso, también en atmósfera de hidrógeno, verifica en un horno de mufia vertical, de acero refractario, a la temperatura de 600°C, empleando un ciclo especial de calentamiento para evitar la formación de grietas. Las grietas producen, cuando la velocidad de calentamiento es elevada y el centro de las pastillas contiene aún material sin eliminar al alcanzar temperaturas de ebullición del ácido esteárico (del orden de 300°C).

El condensador, en la parte inferior del horno, es de cilindros coaxiales, refrigerados por camisas de agua.(fig.54).

El control de temperaturas se hace con un termopar cromel-alumel, conectado a un regulador programador de leva cardioide.

El hidrógeno, a la salida del horno se borbotea sobre mercurio, manteniendo una sobrepresión de 50 mm. de agua sobre la atmosférica y un caudal de 1-3 l/min.

vi) Sinterización.

La densificación final de las pastillas se lleva a cabo en un horno discontinuo de resistencia de Mo, fig.56 derecha.

Los refractarios del horno son de alúmina sinterizada y soportan mediante horquillas de Mo la resistencia en forma de haces de hilo de este metal.

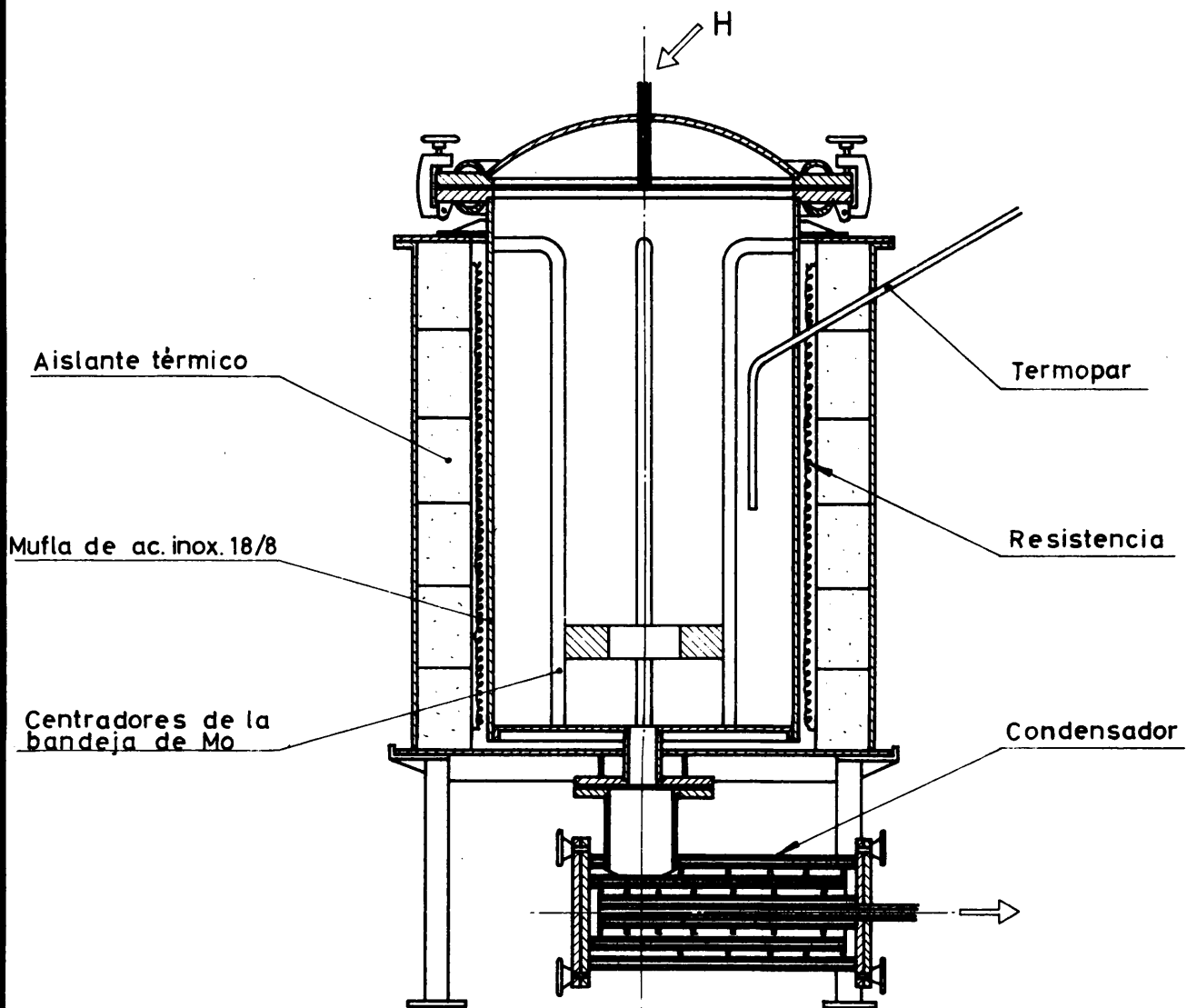


FIGURA 54 - Horno de eliminación de lubricantes.

La alimentación eléctrica se hace mediante un transformador trifásico de 100 KVA. El panel de control de temperaturas lleva dos sistemas de medida simultáneos, uno para la temperatura del refractario por intermedio de un termopar Pt-Pt Rd y otro con un pirómetro óptico de radiación total, acoplado a una ventana de cuarzo, que controla la temperatura real de las pastillas por encima de 1.000°C. El regulador correspondiente a este sistema permite mantener la temperatura constante empleando dos escalones inmediatos de potencia. Esta se eleva durante el ciclo elegido por medio de siete escalones, bien de modo manual o automáticamente con un programador de tiempos.

El horno está rodeado en su totalidad por una camisa de agua que permite un programa de enfriamiento suficientemente rápido, para adaptarse al proceso elegido, a la vez que refrigera las conexiones y juntas de cierre.

Las pastillas en los hornos van soportadas sobre torres de bandejas cilíndricas de Mo, que se trasladan mediante un puente grúa (fig. 56).

4.32. Contraste estadístico de los resultados.

Las densidades y longitudes de un lote de pastillas sinterizadas fabricadas por el anterior proceso se expresan en el histograma de frecuencias de las figuras 57 y 58.

Los estadísticos de estas dos distribuciones son los siguientes:

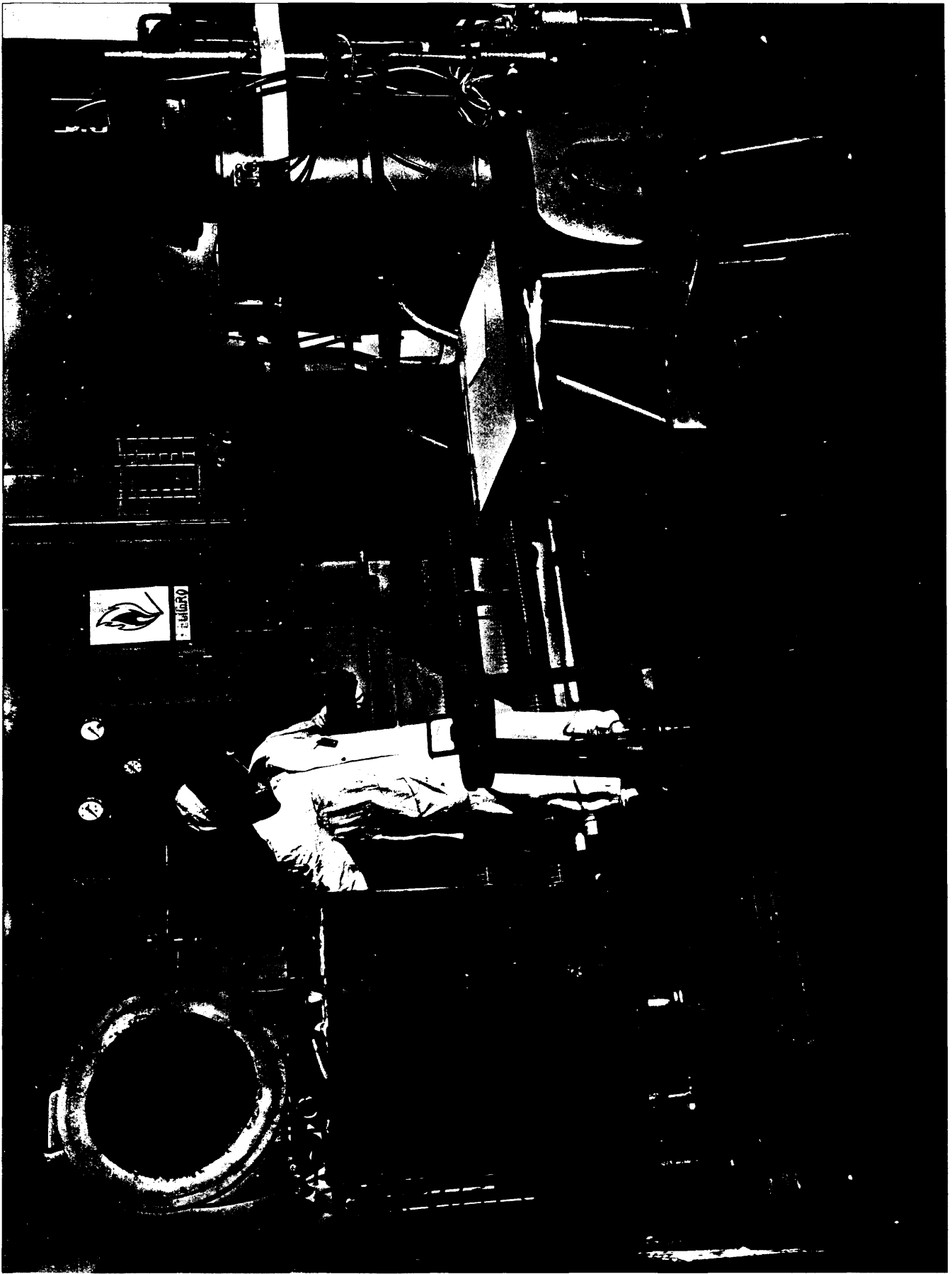


FIGURA 56 - Transporte de bandejas en los hornos.

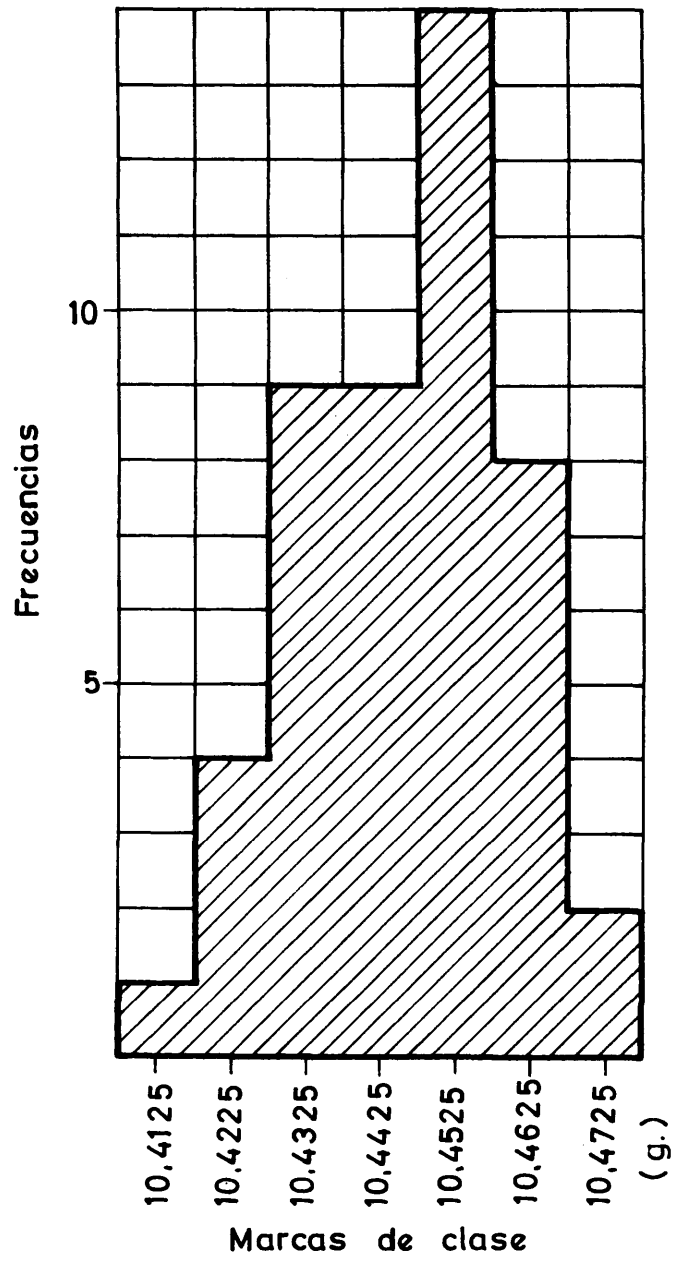


FIGURA 57 - Histograma de distribución de densidades.

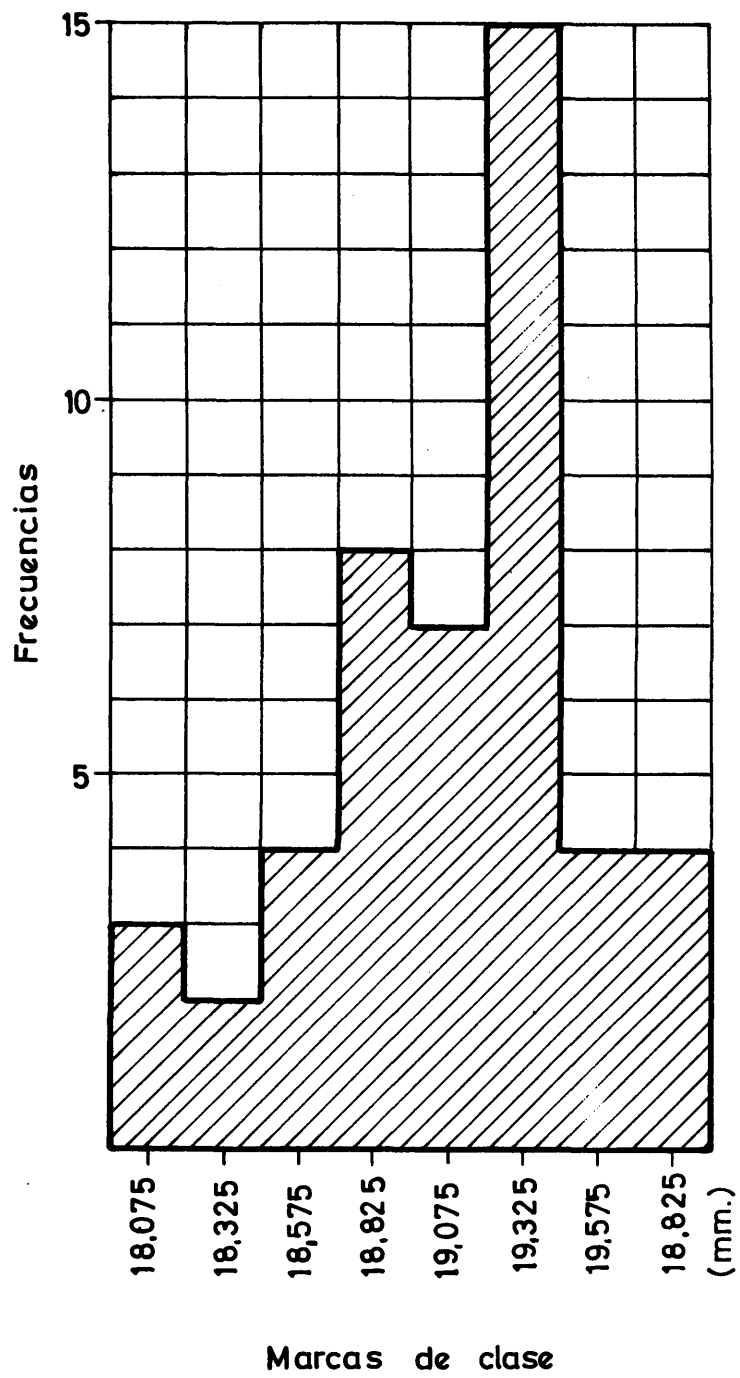


FIGURA 58 - Histograma de distribución de longitudes.

	<u>X</u>	<u>S</u>
Densidades	10,45	0,02
Longitudes	19,23	0,46

De estos parámetros se puede deducir que el 99,8 % de las pastillas del lote tendrán sus densidades comprendidas entre 10,40 y 10,49 mm. y sus longitudes entre 17,90 y 20,70 mm.

Como contraste de estos resultados se puede tomar una norma de Atomic International (46), aplicable a este tipo de combustibles. Se señala en ella que las tolerancias en densidad han de ser $10,3 \pm 0,2$ (entre 10,1 y 10,5), que son, como se ve, ampliamente cubiertas por el lote estudiado. El cumplimiento sobrado de las especificaciones asegura la ausencia de rechazos por razón de la densidad, eliminando con ello la necesidad de control 100 % de este parámetro, operación complicada teniendo en cuenta el elevado número de pastillas de una fabricación.

En cuanto a las longitudes, de acuerdo con lo expuesto al tratar del prensado, no son motivo de especificación general para un proceso de fabricación de elementos normales de carga de un reactor. No obstante, en algún caso de fabricación de elementos experimentales, se puede aplicar una clasificación por dimensiones para conseguir el apilamiento necesario.

La adaptación de un mecanismo de dosificación por peso a pie de máquina, es complicado.

Las longitudes, evidentemente, dependen también de las fluctuaciones en la densidad aparente del granulado, que puede

variar de un lote a otro, a causa de errores sistemáticos en la preparación y clasificación del mismo. La eliminación de finos no favorece de modo apreciable la reproducibilidad y disminuye la densidad aparente, al no ocuparse los vacíos intermedios de los tamaños gruesos del aglomerado.

● Si se pretende conseguir una determinada reproducibilidad en las longitudes, de manera que dependan solamente del error de llenado de la matriz, se hace preciso establecer un control "a pie de prensa" no sólo para fijar las alturas de llenado al principio de cada lote de granulado, sino además para descubrir dentro de cada serie cualquier desviación sistemática originada por la segregación de finos durante el vaciado de la tolva a la matriz.

El control de longitudes, a pie de prensa, es complicado y con riesgo de roturas de los comprimidos.

Es mucho más aconsejable aplicar en su lugar un control de pesos de pastillas, basándose en la estrecha correlación que existe entre longitudes y pesos en el caso del prensado hidráulico, cuando se trabaja a presión constante.

Con este fin se determinó el coeficiente de correlación y las rectas de regresión entre pesos y longitudes de una serie de pastillas resultando:

$$r = 0,995$$

y las rectas de regresión:

$$R \ y/x : y = 1,376 x + 0,342$$

$$R \ x/y : x = 0,724 y + 0,215$$

Representadas las rectas de regresión en el diagrama de la figura 59 , con él se puede establecer, en cada caso, la línea de control de longitudes que garanticen la constancia de éstas dentro de una distribución debida al error experimental.

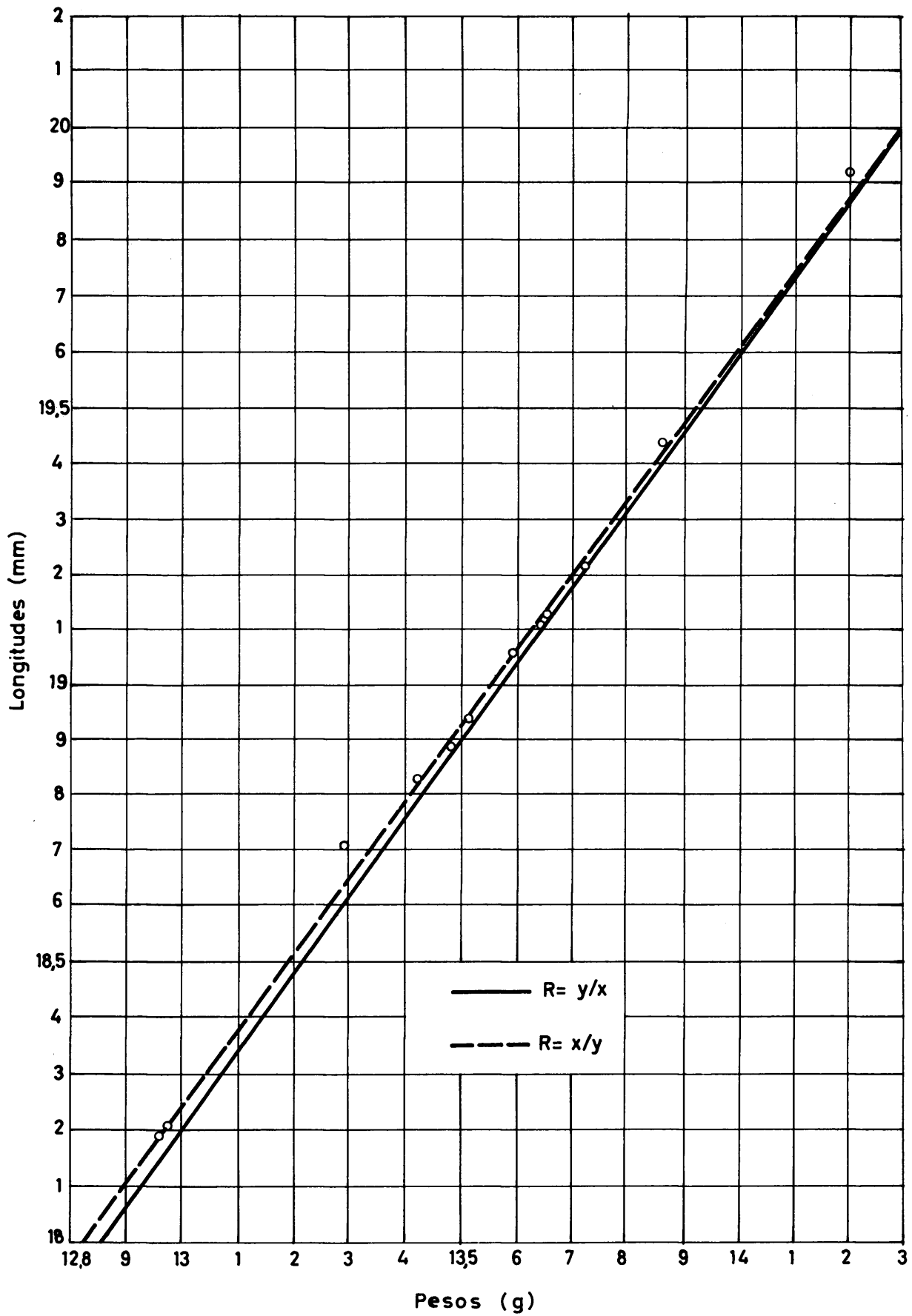


FIGURA 59 - Rectas de regresión pesos/longitudes.

RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

RESUMEN.

La finalidad principal de este trabajo ha sido encontrar un proceso original de obtención de pastillas de UO_2 , para combustibles nucleares, por el camino de la precipitación de diuranato amónico con NH_3 anhidro.

En el estudio preliminar (apartado 1), se han expuesto y seleccionado las técnicas aplicables a la fabricación de pastillas de UO_2 , con sus ventajas y limitaciones, en orden a las especificaciones exigidas. Así mismo se ha mostrado el fundamento fisicoquímico de las etapas y mecanismos que intervienen en los procesos del estado sólido.

En la elección del plan de trabajo (apartado 2), se presentan los distintos caminos existentes, en la variedad de orígenes, reactivos y parámetros, para la obtención de la materia prima, los cuales condicionan, en definitiva, su comportamiento en el proceso de fabricación.

Frente a un estudio general comparativo de todos los métodos, se justifica cualitativamente la elección del camino de precipitación de diuranato amónico con NH_3 anhidro, señalándose al final los puntos fundamentales del plan de trabajo a realizar.

Sigue después la descripción de los procesos experimentales (apartado 3), en cuanto a método y técnicas empleadas, en donde se exponen, junto al fundamento y aplicación de diseños estadísticos, la labor experimental correspondiente a la

puesta a punto de los equipos de control de características granulométricas, superficiales, micrográficas, térmicas y estructurales de los productos, en las distintas fases.

El estudio experimental (apartado 4), se ha llevado a cabo siguiendo las etapas del proceso: precipitación, calcinación y reducción, en la historia previa y, molienda, granulado, prensado, eliminación y sinterización, en la fabricación de pastillas.

- 1) En la etapa de precipitación se establece, mediante un planteamiento estadístico factorial, la influencia de los parámetros fundamentales sobre las características granulométricas de los precipitados, definiéndose dos tipos diferentes en cuanto al contenido de tamaños finos.

Se completa esta etapa con el estudio de la cinética de crecimiento de grano y de la variación del contenido de U y pH de la solución madre.

Los precipitados definidos se caracterizan en los puntos siguientes por micrografía óptica, difracción por rayos X y medida de superficie específica, contrastando sus estructuras con las señaladas en la bibliografía para el diuranato amónico precipitado con NH_4OH .

- ii) La labor experimental realizada en las etapas de calcinación y reducción es esencialmente definir el proceso aplicable al diuranato elegido para obtener un UO_2 sinterizable.

La mecánica seguida en ambas ha sido: a) señalar los factores determinantes de cada proceso y b) seleccionar experimentalmente las especificaciones a aplicar.

iii) Las etapas correspondientes a la obtención de pastillas, se definen seguidamente en una Planta real de fabricación, describiendo las características de las operaciones y equipo empleados.

Finalmente se verifica un contraste de fabricación de pastillas, analizando estadísticamente los resultados de densidad y longitud y deduciendo de ellos el cumplimiento de las especificaciones y las previsiones de control.

CONCLUSIONES.

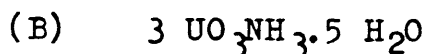
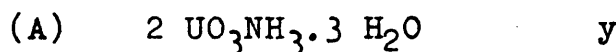
Como resultado de la labor experimental realizada con el propósito de definir un proceso de fabricación de pastillas de UO_2 , se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1ª) La precipitación de diuranato amónico con NH_3 anhidro, puede dar lugar, en las condiciones que seguidamente se especifican, a materiales con granulometrías exentas de tamaños finos, salvando la dificultad que para este tipo de materiales originó el abandono de este reactivo, empleado aisladamente, en los procesos normales de fabricación de pastillas.

2ª) Para obtener precipitados exentos de finos, la precipitación debe realizarse a velocidades de adición de reactivo bajas y temperaturas altas, dependiendo el

valor, en cada caso de la cantidad de material procesado (1,7 l. NH_3 /min. y 80-85°C, en las condiciones estudiadas).

- 3ª) El precipitado obtenido en estas condiciones, constituye un tipo definido (B) de diuranato amónico, diferenciado esencialmente del tipo (A) de precipitación rápida, que posee un elevado porcentaje de tamaños finos, por los siguientes parámetros:
- a) La cinética de crecimiento de grano del tipo (B), que se manifiesta en el análisis de las curvas de distribución granulométricas.
 - b) La curva de variación de pH con el tiempo de precipitación, que en el tipo (B) presenta una meseta de pH constante de 4-4,5 que se eleva solamente al final de la precipitación, correspondiendo con una variación sigmoide de la concentración de U en solución, en contraste con una variación exponencial del pH y asintótica del contenido en U, del tipo (A).
 - c) El análisis difractométrico por rayos X, que señala una diferencia estructural entre ambos tipos de precipitado.
- 4ª) La coincidencia de las estructuras por rayos X, de los dos tipos de diuranato, con los definidos por Cordfunke para la precipitación por NH_4OH , permite asignarles las composiciones señaladas por este autor:



si bien no se han comprobado analíticamente.

5ª) Como conclusiones secundarias derivadas del anterior estudio se puede deducir para la etapa de precipitación que:

i) El área superficial de los precipitados aumenta con la elevación de la temperatura.

ii) Que dentro de la misma temperatura de precipitación se encuentra una correlación con el tamaño de grano, siendo más activos los materiales de menor contenido en finos.

6ª) Para el tratamiento del diuranato exento de finos y en orden a obtener pastillas de UO_2 dentro de especificaciones, puede ser aplicado el siguiente proceso:

- 1) Calcinación a temperatura de $550^{\circ}C$ durante un tiempo de 18 a 45 horas, para obtener una superficie específica en el óxido intermedio de 6 a $8\ m^2/gr.$
- 2) Reducción en horno de bandejas, con 1 Kg. de óxido cada una y una altura de lecho de 20 mm.

Programa de temperaturas.- Subida hasta $700^{\circ}C$ con dos escalones de dos horas de permanencia, a $400^{\circ}C$ y a la temperatura final.

Pasivado en frío, con mezcla de $N_2 + 2\%$ de O_2 o por adición de 1 o/oo de Cl_4C sobre el UO_2 de las bandejas.

7ª) La fabricación de pastillas a partir del UO_2 obtenido en el anterior tratamiento, mediante un proceso normal a escala de Planta ha dado lugar a un producto dentro de especificaciones, según un control estadístico de calidad.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- (1) J. White. "Basic Phenomena in Sintering". Science of Ceramics. Acad. Press. London New York. Pag. 1-19 (1962).
- (2) J.A. Hedwall. "Reaktionsfähigkeit fester Stoffe". Leipzig (1938).
- (3) J. Williams, E. Barner, R.W. Thackray y P. Murray. "The non stoichiometric oxides of Uranium". Trans. Brit. Ceram. Soc., 56, 608-623 (1958).
- (4) P. Murray, S.F. Pugh y J. Williams. "Uranium Dioxide as a Reactor Fuel". Fuel Elements Confer. Paris - TID - 7546, pag. 432-41 (1958).
- (5) A.H. Webster y N.F.H. Bright. "The effects of Furnace Atmospheres on the Sintering Behavior of Uranium Dioxide". NP-6667 (1958).
- (6) J. Terraza, J. Cerrolaza y E. Aparicio. "Sintering of UO_2 at medium temperatures". Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. (Ginebra), vol. 6, 620-23 (1958).
- (7) J.S. Anderson, E.A. Harper, S. Moorbath y L.E.J. Roberts. "The Microstructure of Uranium Dioxide; Their Dependence upon the mode of preparation". AERE C/R 886, (1952).
- (8) L.C. Watson. "The Production of Uranium Dioxide for Ceramic Fuels". CRL - 45 (1957).
- (9) J. Clayton, S. Aronson. "Some Preparative Methods and Physical Characteristics of Uranium Dioxide Powders". J. Chem. and Eng. Date 6, 43-51 (1.961).
- (10) J. Belle y B. Lustman. "Properties of Uranium Dioxide". WAPD - 184 (1957).
- (11) L.C. Farrell y L.F. Grill. "Ammonium Diuranate Precipitation with Anhydrous Ammonia". RFP - 133 (1959).
- (12) R.A. Fisher. "The Design of Experiments". Oliver & Boyd (Edinburgo).
- (13) G.L. Davies. "The Design and Analysis of Industrial Experiments". Oliver & Boyd. (Londres, 1956).
- (14) O. Kempthorne. "The Design and Analysis of Experiments". John Wiley (1952).
- (15) C.A. Bennet, N.C. Franklin. "Statistical Analysis in Chemistry and The Chemical Industry". John Wiley (New York, 1954).

- (16) K.A. Brownlee. "Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering". John Wiley (New York, 1960).
- (17) A.F. Benton. Amer. Chem. Soc., 48, 1850 (1926).
- (18) A.F. Benton y T.A. White. J.Am.Chem.Soc., 54, 1820 (1932).
- (19) S. Brunauer, P.H. Emmett y E.J. Teller. J.Am.Chem.Soc. 60, 309 (1938).
- (20) I. Langmuir. J.Am.Chem.Soc. 38, 2221 (1916).
- (21) H. Freundlich. Kapillarchemie, Akademische Verlagsgesellschaft, M.B.H. Leipzig (1923).
- (22) M.Z. Polanyi. Elektrochem. 26, 370 (1920).
- (23) E. Aparicio y F. Carrasco. Determinación de actividades superficiales de polvos con el aparato B.E.T. - JEN-80 (1960).
- (24) F.M. Nelsen y F.T. Eggertseu. Anal Chem. 30, 1387-1390 (1958).
- (25) V. Aleisandre y D.A. Estrada. "Estudio Físico-Químico de varios talcos españoles y algunas masas cerámicas". Anales Real Soc. Esp. de Fis. y Quím. Serie B-Q, 45, 1075-1103 (1949).
- (26) G.W. Llewelyn. SRS - 105 (1954).
- (27) B.L. Kelchner. "A Qualitative Survey of the Physical Factors affecting the Precipitation of Uranium from Uranyl Nitrate solution by Hydrogen Peroxide". L.A. 1089 (1950).
- (28) G.W. Watt, S.L. Achorn y J.L. Marley. "Some Chemical and Physical Properties of Uranium Peroxide". J.Am.Chem.Soc. 72, 3341-43 (1950).
- (29) W.T. Boarns, L.C. Watson. "Preparation of uranium Dioxide for uses in Ceramic Fuels" (Part. I). Batch Precipitation of Amonium Diuranate". CRCE - 716 - Pt.I (1958).
- (30) C.H. Chalder, N.F.H. Bricht, D.L. Paterson y L.C. Watson. "The Fabrication and Properties of Uranium Dioxide Fuel". Proceed. II. U.N. Internat. Conf. on the Peaceful uses of Atomic Energy, 6, 590-604 (Ginebra, 1958).
- (31) E.H.P. Cordfunke. J.Ing. & Nucl. Chem., 24, 303-7 (1962).
- (32) M.H. Curtis. "Amonium diuranate filtrability" R.L. 924 (1965).
- (33) R. Kiessling y U. Runfors. "Sintering of uranium Dioxide". TID - 7546. B-2-402-413 (1957).

- (34) M. Delange. "Production Industrielle d'oxyde d'uranium apte au Frittage a l'usine du Bouchet". New Nuclear materials including non-metallic Fuels. Vol I. 65-77. IAEA - Viena (1963).
- (35) A. Bel, R. Delmas, B. Francois. "Frittage de l'oxide d'uranium dans l'Hidrogen a 1350 °C". Simposium sur la Metallurgie des Materiaux Nucleaires (Estocolmo 1.959).
- (36) J. Castillo. "Influencia de los parámetros de calcinación y reducción del óxido de uranio sobre las características del prensado y sinterizado". Rev. Soc. Quim. México 12, núm. 4 - 181-B - 186-B (1968).
- (37) E. Aparicio, J.A. Alonso. "El factor de superficie en la sinterización de los óxidos puros". Coloquio Quim. Fis. de Procesos en Superficies Sólidas; C.S.I.C. Madrid (1965).
- (38) E. Aparicio, J.A. Alonso, J.D. Pedregal. "Influencia de la historia previa de la materia prima sobre la sinterización del UO₂". New Nuclear Materials, including non-metallic Fuels, vol. I. 191-203. IAEA (Viena, 1968).
- (39) C.W. Kulman, Jr. McW - 142 (1948).
- (40) C.W. Kulman, Jr. McW - 115-127 (1949).
- (41) N.C. Orrick, K-1081 (1953).
- (42) R.H. Moore. HW-31670 (1954).
- (43) G.J. Petretic, M. Lerner y R. Beaumont, NYO-20230 (1952).
- (44) G.J. Petretic. NBL-100 (1954).
- (45) G.J. Petretic, M. Lernes y R. Beaumont. NYO-2023 (1952).
- (46) C.S. Caldwell. "Relationship between Process variables and final properties of ceramic-grade UO₂, UO₂-PuO₂ and PuO₂". TID 7637 (1961).
- (47) P. Perio. "Contribution to the Crystallography of the uranium-oxygen System". CEA-363.
- (48) NBO, 177-001. Atomics International.
- (49) P.A. Haas, C.C. Haws, Jr., F.G. Kitts, A.D. Ryon. "Engineering development of Sol-gel processes at the Oak Ridge National Laboratory". ORNL-TM-1978 (1968).