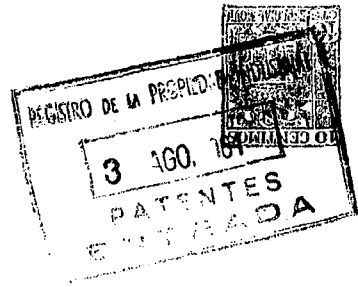


251241



Memoria descriptiva de la Patente de Invención que solicita la JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, residente en Madrid, calle de Serrano 121, por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FLUORURO DOBLE DE URANIO Y AMONIO PARTIENDO DE SOLUCIONES DE ION URANILIO PROCEDENTE DEL ATAQUE ALCALINO DE MINERALES DE URANIO".

La invención a que se refiere la presente memoria consiste en un procedimiento para la preparación de fluoruro doble de uranio y amonio, de extraordinario interés como producto intermedio, bien para la obtención de uranio metálico o bien para transformarlo en hexafluoruro de uranio con fines nucleares.

En la producción de uranio metálico se utiliza como producto intermedio el tetrafluoruro de uranio. Los procedimientos empleados hasta ahora para llegar al tetrafluoruro de uranio consisten en una larga serie de pasos, en los que, algunos de ellos encierran grandes dificultades de orden técnico, y están encaminados a obtener un producto de elevada pureza y de bajo contenido en uranio oxidado.

La presente invención consiste en un procedimiento que, eliminando gran parte de estos pasos sirve para obtener fluoruro doble de uranio y amonio con un contenido en impurezas tan bajo que le hace apto para ser transformado directamente en uranio metálico utilizable para la fabricación de combustibles nucleares.

El procedimiento que constituye el presente invento consiste en un proceso continuo, semicontinuo o discontinuo de



25 reducción electrolítica con introducción simultánea o posterior del ión fluoruro, de soluciones de ión uranilo procedentes del ataque alcalino de minerales de bajo contenido en uranio y posterior concentración con resinas de cambio iónico.

30 La reducción se efectúa en una cuba electrolítica de material plástico con cátodo de mercurio y ánodo de grafito, plomo, platino u otros materiales, manteniendo diferentes distancias entre electrodos así como relaciones de superficie de cátodo a ánodo distintas.

Se adoptan diferentes formas y movimientos de los electrodos con objeto de obtener los máximos rendimientos en el proceso electrolítico de reducción.

35 En el presente invento, se emplea cátodo de mercurio en la cuba electrolítica por su elevada sobretensión para el hidrógeno y su gran tendencia a formar amalgamas con los demás elementos, lo que permite trabajar a elevadas densidades de corriente alcanzándose rendimientos superiores al 40 90 por ciento y eliminar la mayor parte de las impurezas iónicas metálicas que el electrolito pudiera contener.

En esencia, el procedimiento a que se refiere la presente invención consta de los siguientes pasos:

- 45 1 - Ataque del mineral con soluciones alcalinas, que pueden ser de carbonato sódico.
- 2 - Fijación de la solución de ataque sobre resina de cambio iónico.
- 3 - Elución con mezcla de carbonato amónico-sulfato amónico.
- 50 4 - Eliminación del ión carbonato con ácido.
- 5 - Electrolisis en cuba con cátodo de mercurio, bien en presencia de ión F^- ó bien añadiéndolo posteriormente una vez reducido el uranio (VI) a uranio (IV).



La purificación del producto final en el procedimiento
55 que lleva consigo el presente invento, se lleva a cabo a tra-
vés de todos sus pasos. Así, el ataque alcalino es muy selec-
tivo, el cambio iónico constituye de por sí otra purificación,
y, por último, la electrolisis con cátodo de mercurio, como ya
indicamos, lleva consigo otra purificación por deposición y
60 amalgamación de las impurezas sobre el cátodo.

Otros detalles y particularidades del presente invento,
podrán apreciarse en la descripción de algunos ejemplos de pre-
paración de fluoruro doble de uranio y amonio, ejemplos que no
se deberán considerar limitativos del invento a que hace refe-
65 rencia la presente memoria.

Ejemplo I

Un mineral secundario del grupo de la uranita con una ri-
queza en U_3O_8 del 0,1 %, se ataca con solución de carbonato só-
dico al 3% a una temperatura de $70^{\circ}C$ durante 4 horas. La solu-
70 ción filtrada se hace pasar por una resina aniónica hasta satu-
ración. Se eluye con una solución de carbonato amónico al 5 % y
sulfato amónico al 10%, obteniéndose una solución con una con-
centración superior a 15 gr. de U_3O_8 por litro en forma de com-
plejos de carbonato y sulfato de uranilo, y gran exceso en ión
75 amonio. Se acidula con ácido sulfúrico hasta una concentración
en ión hidrógeno 0,3 N con lo que se destruye todo el carbonato.
Se electroliza en una cuba con cátodo de mercurio y ánodo de
platino con relación de superficies de cátodo a ánodo de 4:1, y
que el ánodo, a una distancia de 3 cm cubra totalmente el cáto-
80 do para lo que se dispone en forma de rejilla. La tensión apli-
cada es inferior a 4 voltios y el consumo inferior a 1 kW por
Kg. de fluoruro doble de uranio y amonio obtenido. Una vez lo-
grada la reducción se le agrega ácido fluorhídrico en la pro-
porción estequiométrica, precipitando F_5NH_4U que se filtra, la-
85 va y seca en estufa a una temperatura comprendida entre 60 y
 $90^{\circ} C$.



El contenido en impurezas es tan bajo como en los otros métodos que se emplean corrientemente.

Ejemplo II

90 Un mineral secundario de riqueza en U_3O_8 del 0,2% se ataca con solución al 2,5% en carbonato sódico a la temperatura ambiente y durante 24 horas. La solución filtrada se hace pasar por una resina aniónica hasta saturación. Se eluye con una solución de sulfato amónico-carbonato amónico obteniéndose una solución de concentración superior a 15 gr. de U_3O_8 por litro, en forma de complejos de sulfato y carbonato de uranilo, y gran exceso de ión amonio. Se le añade ácido fluorhídrico hasta una acidez de 0,4N con lo que todo el ión carbonato habrá desaparecido. Se electroliza en una cuba con cátodo de mercurio, y ánodo de platino en forma de estrella de seis brazos, guardando la relación de superficies de cátodo a ánodo de 7:1, los electrodos distan 1,5 cm y el ánodo gira a la velocidad de 120 vueltas por minuto. Continuamente la solución agotada en uranio con el F_5NH_4U en suspensión se filtra; a continuación se lava y seca el precipitado en la misma forma que en el ejemplo I.

95

100

105

Ejemplo III

Un mineral secundario de riqueza en U_3O_8 de 0,4% se ataca con solución al 3% en carbonato sódico durante 3,5 horas a 85°C. La solución filtrada se hace pasar por una resina de cambio aniónico hasta saturación. Se eluye con una solución de carbonato amónico y sulfato amónico al 10% obteniéndose una solución de concentración superior a 15 gr de U_3O_8 por litro en forma de complejos de carbonato y sulfato de uranilo y exceso de ión amonio.

110

115

Se le añade en cantidad estequiométrica bifluoruro amónico y ácido sulfúrico hasta total desaparición del ión carbonato y se electroliza en una cuba con cátodo de mercurio y ánodo de lámina de grafito, recubierta de tela plastificada,



251241

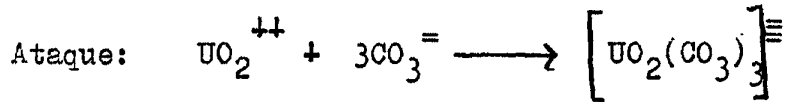
ánodo de lámina de grafito, recubierta de tela plastificada, manteniéndose una distancia de 2 cm entre los electrodos y una relación de superficies de ánodo a cátodo de 1:1. El precipitado obtenido se filtra, lava y seca como en los ejemplos anteriores.

125

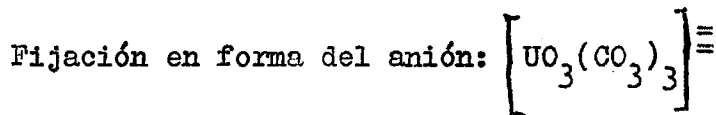
Deber á tenerse en cuenta que el presente invento no está en modo alguno limitado a los ejemplos anteriormente descritos, sino que, por el contrario, en la práctica, pueden introducirse en él muchas numerosas variantes, sin alejarse del alcance de la invención y por consiguiente del dominio de la patente.

130

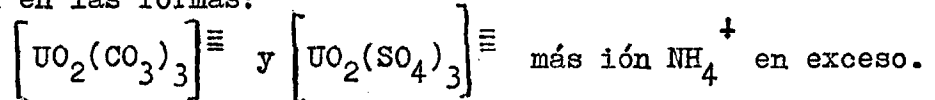
Esquemáticamente puede resumirse el invento con las ecuaciones siguientes:



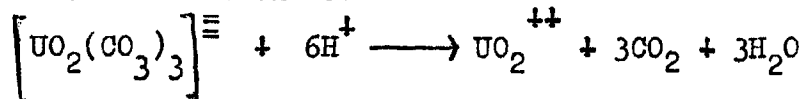
135



Elución en las formas:

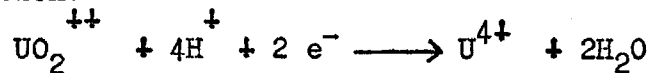


Destrucción del carbonato:

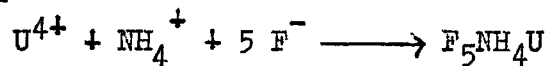


140

Reducción:



Precipitación:



145

Las ventajas que introduce el procedimiento cuya patente se reivindica son principalmente las siguientes:

1ª. El número de pasos por el que se llega desde el mineral al tetrafluoruro de uranio de alta pureza queda disminuído considerablemente.

150

2ª. El ataque alcalino con carbonato sódico es muy selectivo y son muy pocas, por tanto, las impurezas iónicas



que contaminarán la solución.

251241

155 3ª. El procedimiento de concentración de las soluciones de ión uranilo por resinas de cambio aniónico, proporciona, además, una eliminación total de muchos cationes que pudieran hallarse como impurezas.

4ª. No se consumen reactivos químicos en el proceso de reducción del uranio (VI) a uranio (IV), eliminándose así las impurezas que pudieran introducir estos reactivos.

160 5ª. El producto así obtenido por vía electroquímica es de una gran pureza, puesto que las trazas de elementos extraños que pudieran quedar en la solución son eliminadas por depósito y amalgamación en el cátodo de mercurio, o permanecen en solución, eliminándose en los procesos de filtración y lavado.

165 6ª. La recuperación del uranio en la operación de electrolisis es prácticamente del 100% ya que sólo está limitada por la muy pequeña solubilidad del F_5NH_4U .

170 7ª. No se consume exceso de ión fluoruro, siempre de elevado precio, puesto que se le añade en la cantidad estequiométrica, ya que el exceso de ión amonio hace que el equilibrio de la reacción de precipitación esté desplazado hacia la forma de F_5NH_4U .

8ª. El coste del proceso de reducción es francamente bajo con un consumo inferior a 1 Kw por Kg de F_5NH_4U obtenido.

175 9ª. El procedimiento electroquímico realizado en cubas con cátodo de mercurio y con una relación de superficies de cátodo a ánodo comprendidas entre 2 y 12, permite trabajar con un potencial catódico inferior al de sobretensión del hidrógeno en el mercurio, consiguiéndose así máximos rendimientos en corriente y evitando el desprendimiento de hidrógeno con el consiguiente
180 peligro de formación de mezcla detonante.



REIVINDICACIONES 25 124 1

185 1ª. Procedimiento para la preparación industrial de fluoruro doble de uranio y amonio partiendo de soluciones de ión uranilo procedentes del ataque alcalino de minerales de uranio, caracterizado por una concentración de la solución con resinas de cambio iónico, posterior electrolisis con cátodo de mercurio y ánodo variable, y precipitación por adición de ión fluoruro.

190 2ª. Procedimiento, según la reivindicación 1ª, por el que el líquido de ataque es una solución alcalina de carbonato sódico de concentración adecuada a cada mineral.

3ª. Procedimiento por el que la solución de ataque filtrada y clarificada es fijada en una resina aniónica.

195 4ª. Procedimiento, según la reivindicación 3ª, por el que el uranio fijado en la resina es eluido con soluciones de carbonato y sulfato amónico a concentraciones variables según el tipo de resina, permitiendo obtener eluatos de concentraciones adecuadas.

200 5ª. Procedimiento, según las reivindicaciones 2ª, 3ª y 4ª en que se elimina el ión carbonato por adición de ión hidrógeno con objeto de conseguir la solución óptima para la electrolisis.

205 6ª. Procedimiento, según la reivindicación 1, en que la solución procedente de la destrucción del carbonato es electrolizada en una cuba con cátodo de mercurio y ánodo de platino, plomo, grafito u otros materiales, con una distancia entre electrodos comprendida entre 1 y 6 cm y una relación de superficies de cátodo a ánodo comprendida entre 2 y 12.

210 7ª. Procedimiento, según la reivindicación 6ª, en que los electrodos pueden adoptar diferentes formas y movimientos para conseguir una mayor homogeneidad de campo eléctrico.



215

8ª. Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 6ª, en que la adición del ión fluoruro puede hacerse simultáneamente o posterior a la electrolisis para conseguir la precipitación del fluoruro doble de uranio y amonio.

9ª. Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 8ª en que el ión fluoruro se puede introducir en la forma de ácido fluorhídrico, bifluoruro amónico y fluoruro amónico, entre otros.

10ª. Procedimiento para la preparación industrial de fluoruro doble de uranio y amonio partiendo de soluciones de ión uranio procedentes del ataque alcalino de minerales de uranio, tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria, que consta de ocho hojas escritas a dos espacios y por una sola cara.

Madrid, 31 de julio de 1,959,