



251243

251243

MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA PATENTE DE INVENCION
QUE SOLICITA LA JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR, RESI-
DENTE EN MADRID, CALLE DE SERRANO 121, POR:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FLUORUROS DOBLES
DE URANIO (IV) Y METALES ALCALINOS O ALCALINOTERREOS"

La invención a que se refiere la presente memoria, con-
siste en un procedimiento para la preparación de fluoruros
dobles de uranio (IV) y metales alcalinos o alcalinotérreos,
de aplicación como productos intermedios para la obtención
de uranio metálico, o, para ser transformados en hexafluoru-
ro de uranio con fines nucleares.

Es conocido que la producción de uranio metálico se lle-
va a cabo de ordinario, utilizando el tetrafluoruro de ura-
nio como producto intermedio, que se somete posteriormente
a una reducción térmica. Este fluoruro de uranio debe ser
de elevada pureza y de bajo contenido en uranio oxidado para
que sea apto a tales fines, y a ello se llega tras una larga
serie de pasos, algunos de los cuales implican grandes difi-
cultades de orden técnico, lo que eleva considerablemente el
costo del producto final.



25 1243

El presente invento consiste en un procedimiento por el que se obtienen fluoruros dobles de uranio y metales alcalinos o alcalinotérreos de elevada pureza y bajo contenido en oxígeno, eliminándose un determinado número de los pasos antes mencionados.

20

El procedimiento que constituye el presente invento, se refiere a un proceso continuo, semicontinuo o discontinuo, de reducción de soluciones de ión uranilo, con un pH comprendido entre 1 y 4 a temperaturas entre 18 y 90 °C, que contengan ión fluoruro en la proporción necesaria, con amalgamas de los metales alcalinos o alcalinotérreos cuyo fluoruro doble se quiera obtener, preparadas bien por disolución del metal en mercurio, bien por electrolisis de sus iones empleando cátodo de mercurio y ánodo de diferentes materiales.

25

La reducción se efectúa en un recipiente de material inatacable por el ácido fluorhídrico, al que continuamente va llegando la amalgama del metal. Una vez efectuada la oxidación de éste, el mercurio libre de él, se devuelve a la vasija donde se produce la amalgama.

30

La solución de ión uranilo a reducir, puede tener diferentes aniones, tales como fluoruros, cloruros, nitratos y sulfatos, entre otros, dependiendo del producto de partida del fluoruro de doble que se desee obtener y del método seguido para llegar a dicha solución. Además contendrá siempre el anión fluoruro, en proporción suficiente para la precipitación total del compuesto.

35

40

El empleo de amalgamas de metales alcalinos o alcalino-



251243

térreos, altamente electropositivos, para efectuar la reducción tiene la ventaja de que las impurezas de otros metales indeseables que pudiera contener la solución son también reducidas (ya que siempre tendrán potenciales red-ox más positivos) y los elementos formados se depositarán sobre el mercurio, amalgamándose con él; lo que constituye una purificación del producto final.

En esencia, el procedimiento que constituye el presente invento, consta de las fases siguientes:

1. Preparación de la solución de ión uranilo a reducir.
2. Preparación de la amalgama del metal alcalino o alcalinotérreo, cuyo fluoruro doble de uranio se quiera obtener.
3. Reducción del ión uranilo a uranio (IV) y precipitación simultánea del fluoruro doble.

Otros detalles y particularidades del presente invento podrán apreciarse en la descripción de algunos ejemplos de preparación de diferentes fluoruros dobles, los cuales, por otra parte, no deberán considerarse limitativos del invento a que hace referencia la presente memoria.

EJEMPLO I.- Una solución de carbonato complejo de uranilo y sodio procedente del ataque alcalino de un mineral secundario, es fijada sobre una resina aniónica y eluída posteriormente con solución de cloruro sódico al 10%, recogándose un corazón de elución 0,15M en ión uranilo. A esta solución se le agregan 0,75 moles de ácido fluorhídrico, regulando el pH, y se hace circular a través de ella amalgama



251243

70 de sodio, preparada por disolución de sodio metálico en mer-
curio. El mercurio que se deposita en el fondo de la vasi-
ja es bombeado de nuevo al recipiente donde se prepara la
amalgama. El precipitado de fluoruro doble de uranio y so-
dio, así producido, se filtra, lava y seca en estufa al aire
75 a una temperatura comprendida entre 60 y 90 °C. Las impu-
rezas que contiene están comprendidas entre las admitidas
para otros procedimientos.

EJEMPLO II.- Una solución de sulfato de uranilo, proceden-
te del ataque con ácido sulfúrico de un mineral, se fija so-
80 bre una resina aniónica y se eluye posteriormente con ácido
sulfúrico; se recoge un corazón de elución 0,1 molar en
ión uranilo, agregando ácido fluorhídrico 0,6 molar. Para
el proceso de reducción y obtención se utiliza una cuba es-
pecial, con dos compartimentos comunicados por el fondo en
85 el que se coloca mercurio hasta cerrar esta comunicación;
a uno de estos compartimentos se hace llegar la solución a
reducir y en el otro se pone una solución saturada de cloru-
ro magnésico; esta solución se electroliza con ánodo de gra-
fito y haciendo de cátodo el mercurio del fondo. El magnesio
90 metálico formado se amalgama con el mercurio y pasando por
la comunicación al otro compartimento, se descompone redu-
ciendo el ión uranilo a ión uranio (IV), el que en presen-
cia de los iones fluoruro y magnesio, precipita como fluoru-
ro doble de uranio y magnesio. La suspensión de fluoruro
95 así formada, es reciclada continuamente a través de un fil-
tro. El precipitado obtenido se lava y seca como en el
ejemplo I.

EJEMPLO III.- A una solución de nitrato de uranilo 0,2 mo-



251243

100

lar, procedente de una purificación por extracción con disolventes orgánicos, se le agrega fluoruro sódico hasta una concentración final en ión fluoruro 1,0 molar y se reduce en la misma forma que en el ejemplo anterior, pero preparando ahora la amalgama de sodio por electrolisis de una solución de carbonato sódico, obteniéndose así el fluoruro doble de uranio y sodio.

105

110

EJEMPLO IV.- Se disuelve óxido de uranio (VI) en exceso de ácido fluorhídrico y esta disolución se reduce con amalgama de calcio preparada por electrolisis de una solución saturada de nitrato cálcico con ánodo de platino y cátodo de mercurio. La amalgama de calcio sale por un rebosadero de la cuba electrolítica y se la hace pasar en finas gotas por la solución a reducir, siendo enviado el mercurio desde el fondo de la vasija hasta la cuba electrolítica por medio de una bomba y este ciclo se repite continuamente. El precipitado formado de fluoruro doble de uranio y calcio se filtra, lava y seca como en los ejemplos anteriores.

115

120

Deberá 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 el mismo numerosas variantes sin salirse del alcance de la invención y, por lo tanto, del dominio de la patente; así podrán prepararse igualmente fluoruros dobles de uranio y potasio, estroncio y bario, entre otros.

125

Esquemáticamente puede resumirse el invento con las ecuaciones siguientes:

(tomamos como ejemplos no limitativos del invento, el sodio como metal alcalino y el calcio como alcalinotérreo)



251243

1. Preparación de la amalgama

a) Por disolución del metal:

130

Caso de un metal alcalino



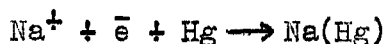
Caso de un metal alcalinotérreo



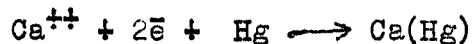
b) Por reducción electrolítica:

135

Caso de un metal alcalino



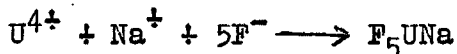
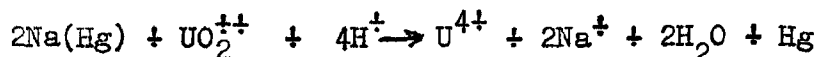
Caso de un metal alcalinotérreo



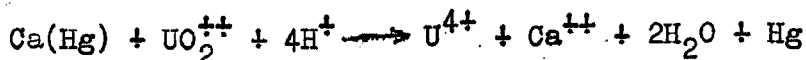
2. Reducción y precipitación

140

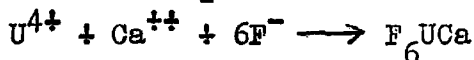
Caso de un metal alcalino



Caso de un metal alcalinotérreo



145



Las ventajas introducidas por el invento cuya patente se reivindica son fundamentalmente las siguientes:

1ª Se disminuye el número de pasos por los que se llega desde el mineral hasta un fluoruro de uranio (IV) de alta pureza, lo que abarata el producto.

150

2ª Todos los aparatos empleados son de fácil manipulación y construcción sencilla.

3ª El metal reductor va a formar parte del producto final, lo que equivale a decir que no se consumen reactivos



251243

- 160
- 4ª Las impurezas metálicas que pudieran quedar en la solución de ión uranilo son reducidas también por la amalgama y, amalgamadas ellas mismas, eliminadas total o parcialmente con el mercurio según las condiciones de operación.
- 5ª La recuperación del uranio en la reducción es prácticamente del 100% estando sólo limitada por la solubilidad del respectivo fluoruro doble, en todo caso muy baja.
- 165
- 6ª Los fluoruros dobles de uranio y metales alcalinos o alcalinotérreos preparados por este procedimiento, son de una gran estabilidad, pudiéndose secar al aire a temperaturas de 100 °C sin descomposición ni oxidación apreciables.

REIVINDICACIONES

170

En resumen, hecha la descripción de la presente memoria, se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

- 175
- 1ª Procedimiento para la preparación de fluoruros dobles de uranio y metales alcalinos o alcalinotérreos por reducción de soluciones de ión uranilo con amalgamas de dichos metales alcalinos o alcalinotérreos, según el fluoruro doble a preparar, y precipitación por adición de ión fluoruro.
- 180
- 2ª Procedimiento, según la reivindicación 1ª, por el que la solución de ión uranilo es reducida a pH comprendido entre 1 y 4 y temperaturas de 18 a 90 °C.
- 3ª Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, por el que la solución de ión uranilo puede contener diferentes



261243

185

aniones, como son fluoruros, cloruros, sulfatos y nitratos, entre otros, según el producto de partida y el método seguido para llegar a él.

4ª Procedimiento, según la reivindicación 1ª, por el que la solución de ión uranilo ha de contener siempre ión fluoruro en cantidad suficiente para precipitar totalmente al uranio en la forma del fluoruro doble correspondiente

190

5ª Procedimiento, según la reivindicación 1ª, por el que la reducción del uranio (VI) a uranio (IV) se hace por medio de amalgamas del metal alcalino o alcalinotérreo, cuyo fluoruro doble se quiera obtener.

195

6ª Procedimiento, según la reivindicación 5ª, por el que la amalgama se prepara por disolución directa del metal alcalino o alcalinotérreo en el mercurio.

200

7ª Procedimiento, según la reivindicación 5ª, por el que la amalgama se prepara por electrolisis de soluciones de los iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, en una cuba electrolítica con cátodo de mercurio y ánodo de grafito, platino u otros materiales.

205

8ª Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 5ª, 6ª y 7ª, por el que la amalgama, a medida que se va preparando, pasa a través de la solución de ión uranilo a reducir.

210

9ª Procedimiento, según la reivindicación 8ª, por el que el mercurio que se deposita en el fondo de la vasija que contiene la solución de ión uranilo, una vez oxidado el metal que formaba parte de la amalgama, es devuelto, libre total o parcialmente de él, según las condiciones de



251243

operación, al recipiente donde se produce la
amalgama.

- 215 10ª Procedimiento, según la reivindicación 9ª por
el que este ciclado del mercurio se hace de una
forma continua.
- 220 11ª Procedimiento de acuerdo con todas las anterio-
res reivindicaciones y caracterizado porque la
reducción del ión uranilo y precipitación del
fluoruro doble puede hacerse en forma continua,
semicontinua o discontinua, a diversas tempera-
turas, concentraciones y acidez del medio.
- 225 12ª Procedimiento de preparación de fluoruros dobles
de uranio y metales alcalinos y alcalinotérreos,
tal y como se describe y reivindica en el cuerpo
de esta memoria, que consta de nueve folios meca-
nografiados a dos espacios y por una sola cara.

Madrid, 31 de Julio de 1.959