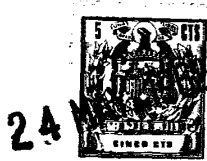


277602



277 602 MAY 1962

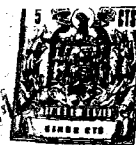
MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad  
francesa, establecida en 69, Rue de Varenne, Paris (Sena)  
Francia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR OXIDO DE  
URANIO EN FORMA DE GRANULADO"

5 El invento, debido a los trabajos, por una parte,  
de los Sres. Jacques BURKO y Alain PIGEOT, de la Socie-  
dad "POTASSE ET ENGRAIS CHIMIQUES" y, por otra parte, de  
los Sres. Claude JOUANNAUD y Patrick NOLLET, del COMMIS-  
SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, se refiere a los procedi-  
mientos para preparar óxido uránico en forma de granula-  
dos a partir de una solución acuosa de nitrato de uranilo  
o de una pasta de uranato de amonio.

Tiene por objeto, sobre todo, hacer tales estos



procedimientos que permitan obtener mas facilmente granulados de óxido uránico de dimensiones determinadas que presenten a la vez una buena porosidad y una buena resistencia mecánica, cualidades que condicionan el rendimiento de sus transformaciones ulteriores.

Consiste principalmente, según los procedimientos del género en cuestión, en añadir a la solución o pasta de partida óxido uránico en forma de partículas (llamadas "finos") de granulometría inferior a la de los granulados que se desea obtener, en agitar todo para obtener una mezcla íntima y en calcinar la mezcla obtenida.

Se sabe que el óxido uránico  $UO_3$  constituye una de las etapas de la fabricación actual del uranio y de sus compuestos a partir de los minerales uraníferos : esta etapa es la intermedia entre la solución acuosa de nitrato de uranilo y el óxido uranoso  $UO_2$ .

El estado físico de este óxido  $UO_3$  no es diferente: condiciona, en efecto, el rendimiento de los tratamientos ulteriores de reducción (que conducen a la obtención de  $UO_2$ ) y de fluoración (que conducen a la obtención de  $UF_4$ ).

Hasta ahora, para fabricar el óxido  $UO_3$  a partir de la solución de nitrato de uranilo, se procedía de una de las dos maneras siguientes:

-Según un primer procedimiento, se añadía amoníaco a dicha solución, lo que hacía precipitar el uranio en forma de diuranato de amonio y luego se separaba, secaba y calcinaba el precipitado obtenido, lo que lo transformaba en trozos de óxido  $UO_3$  que se molían luego

277602



antes de comprimirlos en forma de pastillas;

-Según un segundo procedimiento, se hacía evaporar directamente la solución de nitrato, de modo continuo o no.

5 El primer procedimiento permite obtener un óxido  $UO_3$  de buena reactividad, pero que presenta los inconvenientes de consumir amoniaco, reactivo relativamente caro, de utilizar una instalación voluminosa y costosa y de requerir una mano de obra abundante y numerosos con-

10 troles.

El segundo procedimiento es mas sencillo, pero conduce a la obtención de un óxido en partículas demasia-

do finas o laminares que se prestan mal a los tratamien-

tos ulteriores.

15 Para paliar los inconvenientes de estos procedi-  
mientos, conforme al invento, se mezclan con la solución  
de nitrato de uranilo o con la pasta de uranato que de  
ella resulta, granos finos de óxido uránico previamente  
formados y se calcinan los granos así envueltos de so-

20 lución o pasta.

Según un modo de realización preferido del in-  
vento, los granos finos en cuestión proceden de un re-  
ciclado de las porciones mas finas del producto fabri-  
cado o en curso de fabricación, porciones tomadas en uno

25 o varios puntos del circuito seguido por dicho produc-  
to.

Este procedimiento presenta especialmente las  
ventajas siguientes:

-Los granulados obtenidos poseen una reactivi-  
30 dad elevada, a causa de su buena porosidad ( debida al

277602



desprendimiento gaseoso en el seno mismo de los granu-  
lados durante su calcinación o desnitrificación) y de  
su excelente resistencia mecánica,

5 -presentan además una granulometría fácilmente  
regulable, dependiendo ésta esencialmente de la granulo-  
metría de los "finos" mezclados con la solución o pasta  
de partida y de las condiciones de la mezcla,

10 -la preparación puede estar asegurada de manera  
continua en una instalación sencilla (que comprende esen-  
cialmente un mezclador y un horno),

-dicha preparación no consume ningún reactivo:  
por el contrario, el ácido nítrico procedente de la des-  
composición térmica del nitrato de uranilo puede ser re-  
cuperado,

15 -la preparación en cuestión es muy flexible,  
prestándose la instalación utilizada, sin modificación,  
a múltiples variantes, por ejemplo a un cambio de la na-  
turaleza del producto de partida (solución de nitrato  
o pasta de uranato o mezcla de las dos), a un cambio de  
20 la procedencia, de la proporción y/o de la granulometría  
de los finos de óxido  $UO_3$  introducidos en cabeza del cir-  
cuito, etc.

25 La proporción total de finos añadidos a la solu-  
ción o pasta a la entrada del mezclador está compendi-  
da ventajosamente entre 80 y 300% de dicha solución o  
pasta, de preferencia próxima a 200%, estando valora-  
das las cifras comparadas en peso de uranio.

30 La granulometría de dichos finos está compren-  
dida en general entre 0,1 y 1 mm. Para dar a estos fi-  
nos la granulometría deseada, puede ser necesario, en

277607 24



ciertos casos, molerlos.

5 La calcinación puede ser efectuada al mismo -  
tiempo que la mezcla de los finos con la solución o pas-  
ta de partida, siendo calentado a este efecto el mezcla-  
dor a una temperatura comprendida entre 290 y 360 grados  
C.

O bien la mezcla es efectuada sin caldeo, sien-  
do enviados luego los granulados envueltos que salen del  
mezclador a un horno de calcinación.

10 O bien todavía, según un modo de realización  
preferido, se efectúa la mezcla a una temperatura mode-  
rada entre 170 y 250 grados C, lo que produce granula-  
dos envueltos suficientemente secos para ser tamizados;  
se tamizan dichos granulados a la salida del mezclador,  
15 se envían las partículas mas gruesas a un horno de cal-  
cinación y se reciclan las partículas mas finas a la  
entrada del mezclador.

Se describirán a continuación diversos ejemplos,  
dados a título no limitativo, de puesta en práctica del  
20 invento. Las disposiciones que serán descritas a propó-  
sito de estos ejemplos deberán ser consideradas como  
formando parte del invento, entendiéndose que cualesquie-  
ra disposiciones equivalentes podrían ser utilizadas -  
igualmente sin salir del marco de éste.

25 La figura única del dibujo adjunto representa  
muy esquemáticamente una instalación de preparación de  
óxido uránico en forma granulada establecida conforme  
al invento y utilizada según los dos primeros de los cua-  
tro ejemplos que siguen.

30 En la figura se ha designado con 1 un tambor

277602



mezclador cilindrico arrastrado en rotación de un eje  
ligeramente inclinado sobre la horizontal con ayuda de  
roldanas 2. Un raspador fijo 3 está dispuesto en el -  
tambor en la proximidad de su generatriz superior con  
5 objeto de raspar la costra de pasta que se adhiere a la  
pared interior de este tambor y hacerla caer de nuevo  
a la masa en granulación. Una rampa de caldeo 4 ha sido  
indicada bajo dicho tambor.

Un horno giratorio 5 calentado por medios apro-  
piados tales como una rampa de gas 6, está dispuesto de  
10 manera que recoge los granulados envueltos que salen -  
del tambor 1.

Un tamiz 7 está previsto a la salida del horno  
5 y comprende por lo menos dos salidas : una, 8, para  
15 el óxido uránico  $UO_3$  granulado que constituye el pro-  
ducto buscado, y la otra, 9, para los finos que son re-  
ciclados en 10 a la entrada del tambor 1.

Se ve todavía en dicha figura la entrada 11 de  
solución o pasta a tratar en el tambor 1, asegurando  
20 unas cajas 12 por medio de obstáculos una estanqueidad  
relativa entre el exterior y el interior, en ligera de-  
presión, del tambor 1 y del horno 5, y un segundo tamiz  
13 interpuesto eventualmente entre tambor y horno.

25

EJEMPLO 1

Se introduce por 11 en el tambor 1 un caudal de  
3 kg/h de una solución acuosa de nitrato de uranilo he-  
xahidratado en forma de un chorro pulverizado o de un  
30 hilillo fino.

277602 24 M



Se introduce al mismo tiempo por 10, debajo de la entrada 11, un caudal de 2,77 kg/h de un polvo de óxido uránico que tiene una granulometría inferior a 1 mm.

5 El tambor 1, cuyo diámetro es de 30 cm. y la longitud de 65 cm, tiene su eje inclinado de 0 a 5 % sobre la horizontal y es arrastrado en rotación alrededor de este eje a una velocidad comprendida entre 20 y 50 vueltas/minuto. Es calentado a 230 grados C, lo que  
10 asegura un secado rápido de los granulados formados.

La granulometría del producto recogido a la salida del tambor es la siguiente:

- Granos gruesos ( diámetro superior a 4 mm. ): 9,3 % en peso,
- 15 -Granulados medios ( diámetro entre 1 y 4 mm.): 42,8 %
- Finos ( diámetro inferior a 1 mm.): 47,9 %.

Este producto es tamizado en 13. Los finos recogidos son reciclados en 10 y el resto es admitido en el  
20 horno 5, calentado a 300 grados C. La inclinación y la velocidad de rotación de este horno son del mismo orden de magnitud que las del mezclador. Su diámetro es de 20 cm y su longitud de 2 m. aproximadamente.

Los granulados desnitrados que salen del horno  
25 tienen por composición ponderal:  $UO_3 = 99,7\%$ ;  $N_2O_5 = 0,15\%$ ;  $OH_2 = 0,15\%$ .

- Su granulometría es la siguiente ( en peso ) :
- Granos gruesos (  $>$  de 4 mm) = 12,1%
  - granulados medios ( de 1 a 4 mm) = 37,8%
  - 30 -finos (  $<$  de 1 mm.) = 50,1%.

277602



24 MAY

Son separados en el tamiz 7.

5 Los finos recogidos en 9 en la base de este tamiz son reciclados en 10, mientras que los granos gruesos son enviados a un molino (no representado) antes de ser reciclados igualmente en 10 y los granulados medios son sacados en 8.

10 Estos últimos presentan una excelente reactividad a causa de sus cualidades de porosidad y de resistencia mecánica; su superficie específica es del orden de 3 a 4 m<sup>2</sup>/g, mientras que es del orden de 0,5 m<sup>2</sup>/g solamente para los granulados obtenidos según el procedimiento conocido de calcinación directa.

15 Hay que señalar que el caudal indicado mas arriba para el óxido UO<sub>3</sub> introducido en 10 corresponde a la puesta en marcha de la instalación: cuando el régimen está establecido, el caudal total de óxido reciclado es del orden de 4 a 4,5 kg/h, siendo la producción, extraída en 8, de aproximadamente 1 a 1,5 kg/h.

20 Los finos introducidos en 10 presentan de preferencia una cierta esfericidad con objeto de que puedan rodar fácilmente unos sobre otros en el curso de la mezcla, lo que es propicio a un buen envolvimiento. Esto es el caso de los finos reciclados.

25 Es ventajoso separar el mezclador y el horno, como se describe más arriba, para reducir los riesgos de formación de costra sobre las paredes del horno : no recibiendo este último mas que productos secos, no es necesario un raspado mas que en el mezclador.

30



Es idéntico al ejemplo 1, salvo en lo que concierne a:

5 -La temperatura de caldeo del mezclador 1, igual aquí a 180 grados C, y la del horno 5, igual a 320 grados C.

10 -el caudal de introducción inicial de los finos en 10, igual a 5,1 kg/h, y el del nitrato, igual a 1,96 kg/h.

La composición ponderal de los finos, de diámetro inferior a 1 mm., introducidos inicialmente, es :  
UO<sub>3</sub> : 96,3%; N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2,2%; OH<sub>2</sub> = 1,5%, y la de los granulados sacados en 8: UO<sub>3</sub> = 99,6%, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,2%; OH<sub>2</sub> = 0,2%.

15 La granulometría del producto que sale del mezclador es :

Granos gruesos ( > 4 mm)	= 3,2%
Granulados medios ( 1 a 4 mm)	=37,7%
Finos ( < 1 mm)	=59,1%

20 y la del producto que sale del horno :

Granos gruesos	= 5%
Granulados medios	= 43%
Finos	= 52%

25 EJEMPLO 3

30 Se mezclan 5 kg. de óxido de granulometría inferior a 1 mm. con 2,750 kg de solución de nitrato de uranilo hexahidratado en un tambor no calentado de eje vertical provisto de paletas agitadoras, tambor del tipo

277602 2A



conocido con el nombre de EIRICH.

Se obtienen 7,665 kg de granulados envueltos ( representando la diferencia entre este peso y la suma de los de las materias iniciales esencialmente la cantidad de ácido nítrico evaporada ) que se calcinan en un horno giratorio a 350 grados C.

El producto calcinado tiene por composición ponderal :  $UO_3 = 99,5\%$ ;  $N_2O_5 = 0,3\%$ ;  $OH_2 = 0,2\%$ , y su granulometría es la siguiente:

10	-granos gruesos ( $>$ 4 mm)	= 6,15%
	-granulados medios de 2 a 4 mm.	= 33,7 %
	-granulados medios de 1 a 2 mm.	= 31,85%
	-finos ( $<$ 1 mm)	= 28,3 %

15

EJEMPLO 4

Se mezclan 2 kg de óxido uránico de granulometría inferior a 1 mm. con 3,5 kg. de solución de nitrato de uranilo hexahidratado en un tambor del tipo EIRICH citado, calentado a 350 grados C.

El producto calcinado tiene una composición de ponderal idéntica a la del ejemplo 3 y comprende 51 % de granulados de dimensiones superiores a 1 mm.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 5 de Junio de 1961, bajo el número 863.898, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

277602 24



N O T A

5            Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
siguientes:

10            1.- Procedimiento para preparar óxido uránico en  
forma de granulados a partir de una solución acuosa con-  
centrada de nitrato de uranilo o de una pasta de urana-  
to de amonio, caracterizado porque se añade a dicha so-  
lución o pasta óxido uránico en forma de partículas (lla-  
madas "finos") de granulometría inferior a la de los  
15            granulados que se desea obtener, se agita todo para ob-  
tener una mezcla íntima y se calcina la mezcla obtenida.

20            2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se da a la proporción de óxido urá-  
nico añadida a la solución o pasta un valor comprendido  
entre 80 y 300% de dicha solución o pasta, y de prefe-  
rencia próximo a 200%, estando valoradas todas las ci-  
fras comparadas en peso de uranio.

25            3.- Procedimiento según por lo menos la reivindi-  
cación 1, caracterizado porque se da a los finos de óxi-  
do uránico añadidos a la solución o pasta un diámetro  
comprendido entre 0,1 a 1 mm.

30            4.- Procedimiento según por lo menos la reivindi-  
cación 1, caracterizado porque se añaden los finos de  
óxido uránico a la solución o pasta en un mezclador, y  
luego se calcina la mezcla obtenida en un horno calen-

277602

24 M



tado a una temperatura comprendida entre 290 y 360°C.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se calienta el mezclador a una temperatura comprendida entre 170 y 250°C.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se tamiza la mezcla que sale del mezclador y se reciclan a la cabeza del mezclador los finos separados por este tamiz.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los finos de óxido uránico introducidos en el mezclador proceden, por una parte, de preferencia mayoritaria, de un tamiz dispuesto entre mezclador y horno y, para el resto, de un tamiz dispuesto a la salida del horno.

15 8.- Procedimiento para preparar óxido de uranio en forma de granulado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 MAY. 1962

P.A.U.

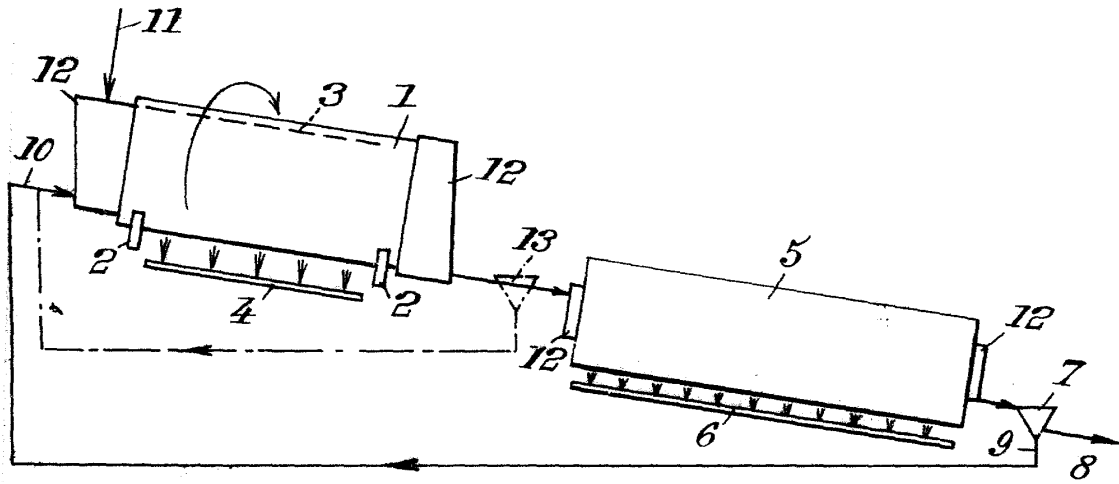
Alberto de Elcabure  
Por Poder

402700

277602



277602



Alberto de Elzaburu  
Por Poder