

PATENTE DE INVENCION

Your Ref: Pats/24/2766/22

287883



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento y aparato para la obtención de uranio metálico o una aleación del mismo".

Solicitante: UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, entidad inglesa, residente en 11-12, Chasles II Street, LONDRES, S.W.1, Inglaterra.

Este invento se refiere a una obtención electrolítica de uranio metálico y de sus aleaciones.

Durante bastante tiempo se ha comprendido que podría resultar un método más económico y más satisfactorio para la obtención de uranio metálico (de-

287883

10 MAY.



nominaación que comprende las aleaciones metálicas), si fuera posible hacerlo por medio de un procedimiento electrolítico y se han realizado muchas investigaciones sobre este asunto, utilizando un disolvente de haluro fundido, que pudiera constituir un electrolito satisfactorio en tales circunstancias.

5.

Las sales de uranio examinadas han sido el

tricloriguro, el tetracloruro y el tetrafluoruro, en solución en cloruros de álcali o de alcalino térreos.

10.

Una dificultad inherente a los cloruros fundidos, es la facilidad con que se hidrolizan para formar cloruro de uranio que, por electrólisis, produce dióxido de uranio, y no uranio metálico, como producto catódico.

15.

Se ha observado la posibilidad de electrolizar dióxido de uranio anódico intimamente mezclado con carbón (briquetado) en un producto complejo de fluoruro en fusión, para proporcionar uranio metálico a temperatura superior al punto de fusión del uranio.

20.

Ninguno de los métodos anteriores ha resultado suficientemente satisfactorio para constituir un procedimiento de obtención. Un procedimiento basado en la reducción del óxido de uranio en un electrolito que no contenga sales de uranio disueltas, si fuera factible, ofrecería, al parecer, la sencillez y la economía de aplicación.

25.

Este invento trata de conseguir este objeto, y el óxido utilizado es un producto de un procedimiento de purificación preliminar tal como se describe en la patente británica nº 899.307, o se obtiene fácilmente como producto de otros métodos de purificación.

30.

287883



- De acuerdo con este invento, se proporciona un método para la obtención de uranio metálico, o de una aleación de uranio, que comprende el llevar a cabo la reducción electrolítica de una suspensión de dióxido de uranio en un haluro fundido de metal alcalino férreo, utilizando un ánodo y un cátodo metálicos, ambos no-reactivos con respecto al haluro fundido; la temperatura se mantiene inferior al punto de fusión del uranio metálico.
- 5.
10. De acuerdo con otro aspecto de este invento, se proporciona un aparato para la obtención de uranio metálico partiendo del dióxido de uranio, que comprende un crisol de un material refractario dotado de una capa refractaria; medios para mantener una atmósfera inerte en el interior del crisol, preparado para contener un electrolito de haluro fundido de metal alcalino férreo, en el que las partículas de dióxido de uranio están suspendidas; un cátodo metálico no-reactivo para el electrolito y el uranio, un ánodo no-reactivo para el electrolito, y medios para agitar el electrolito.
- 15.
- 20.
- De acuerdo con un nuevo aspecto de este invento, se proporciona también un aparato para la obtención de una aleación de dióxido de uranio, que comprende un crisol de material refractario y una tapa de material refractario para el mismo; medios para mantener una atmósfera inerte en el interior del crisol, dispuesto para contener un electrolito de haluro fundido, de metal alcalino férreo, en el que están suspendidas las partículas de dióxido de uranio; un cátodo
- 25.
- 30.



metálico no-reactivo para el electrólito, pero que forma una aleación con el uranio, y un ánodo no reactivo para el electrólito.

5. El electrólito preferido de haluro fundido es el cloruro de calcio o de magnesio, y la temperatura de trabajo está comprendida, convenientemente, entre 850 y 950°C. En estas circunstancias, el electrólito ha de ser, desde luego, anhidro.

10. Se comprenderá que el cátodo ha de ser siempre "inerte" para el electrólito de haluro fundido, pero no es preciso que sea necesariamente inerte para el uranio metálico. Si se desea obtener uranio metálico pulverizado, el cátodo ha de ser inerte para el uranio télico (el producto de la reducción electrolítica) pero en determinadas circunstancias, puede ser conveniente obtener una aleación de uranio, por ejemplo con aluminio o hierro, utilizando un depósito inicial fundido de metal o aleaciones, como cátodo.

20. Si se desea obtener uranio metálico pulverizado, el cátodo puede ser, muy convenientemente, del tipo de una plancha horizontal de molibdeno o tántalo, y el ánodo puede disponerse por encima del cátodo, de tal modo que el uranio metálico se deposite sobre la superficie superior del cátodo y puede retirarse con éste.

25. El ánodo, con preferencia, es de grafito, ya que los gases desprendidos del electrolito durante la electrolisis, son primeramente cloro, y luego óxidos de carbono.

30.

30 MAY



287883

A fin de que este invento pueda comprenderse más fácilmente, van a describirse por vía de ejemplo algunos tipos del mismo, con referencia al dibujo adjunto, en el que

5. La fig. 1 es un corte esquemático por el eje de una cuba para la obtención de uranio metálico.
La fig. 2 es una vista en planta de la cuba de la fig. 1.
La fig. 3 es un corte análogo a la fig. 1, de una cuba dispuesta para la producción de aleación de uranio-aluminio, y
La fig. 4 es una vista análoga a la fig. 1, de una cuba ideada para la preparación de aleación de uranio-hierro.
10. Con referencia a las figs. 1 y 2 del dibujo, el aparato comprende un crisol de alúmina 1, troncocónico y de fondo plano, situado en un horno 2, un anillo o corona aislante 3 sirve para sostener el crisol 1 en el hueco del horno 2. El extremo superior del crisol, está cerrado por una tapa refractaria 4, por ejemplo de pirofilita, que se halla dotada de una abertura 5 para el suministro de argon con objeto de mantener una atmósfera inerte en el interior de la cuba, y a través de la cual puede introducirse en aquélla el dióxido de uranio.
15. Un impulsor o agitador de molibdeno 6, está sostenido por un vástago 7 de acero inoxidable, y se halla situado cerca de la base del crisol 1; el vástago se rodea de una envoltura de alúmina 8 y, en su extremo superior, se halla dotado de medios
- 20.
- 25.
- 30.

28788



5. para acoplarse a un motor (no representado) para el agitador. El cátodo 9 tiene la forma de una placa circular de molibdeno, de 23,23 cm² de superficie, provisto de cuatro celosías 10 para permitir la circulación del electrolito y del dióxido de uranio a su través, bajo la influencia del agitador 6. El cátodo 9 está sostenido por una varilla de tungsteno 11, dotada de un revestimiento 12 de alúmina y que puede funcionar también como conductor catódico.

10. Se disponen también dos ánodos de grafito 12a situados por encima del cátodo 9 y cada uno de ellos sostenido en el extremo de una varilla de grafito 13, cada una de las cuales está protegida por un revestimiento 14 de alúmina, por lo menos hasta el nivel del material fundido, indicado en 15. En la tapa 4 se disponen taladros adecuados para el paso de los vástagos anódicos, el conductor catódico y la varilla del agitador.

15. 20. La cuba representada en el dibujo, se halla dispuesta para trabajos experimentales en pequeña escala, con una carga de 850 g de cloruro cálcico anhidro; la capacidad es del orden de 750 ml.

25. En un experimento que se realizó utilizando la cuba que se ha descrito, los detalles de la operación fueron los siguientes:



28788 UO₂ anis dido

	Hora	Temperatura	Vol-tios	Ampe-rios	Ampe-rios-hora	UO ₂ anis dido	Notas
	0.00	930	5.5	25.0	-	25,0 gramos	Comienzo
	0.30	960	5.6	"	12,5	-	-
5.	0.45	950	5.6	"	18.75	50.0 gramos	-
	1.00	950	5.75	"	25.0	-	-
	1.30	950	5.8	"	37.5	75.0 gramos	-
	2.00	955	5.8	"	50.0	-	Detención del agitador
10.	2.12	960	5.8	"	55.0	-	Final del ensayo

15. Debe observarse que la rotación del impulsor o agitador 6, se interrumpió antes de terminar el ensayo, y se adoptó esta medida con objeto de conseguir que en cuanto fuera posible, todo el dióxido de uranio contenido en el cátodo experimentara la reducción.

20. Con objeto de reducir al mínimo el ataque por la atmósfera, sobre la tapa 4 se dispuso una cubierta adecuada, y se utilizó argon como atmósfera inerte para proteger el depósito catódico. Este depósito se comprobó que estaba constituido, prácticamente, por uranio puro en forma de polvo, y se observó que al retirar el cátodo, se arrastraba con el polvo una cantidad relativamente elevada de producto fundido. Sin embargo, el metal descargado puede retirarse del cátodo, lixivarse y secarse, en cuyo caso se obtiene un polvo cristalino

25. fino y gris, que no es pirofórico a la temperatura ambiente. Este polvo se compactó con éxito y sin aglomerante, en una matriz de unos 12,5 mm de diámetro.

287883



5. El rendimiento, en el experimento antes descrito, fué de 55 g. aproximadamente de uranio metálico, correspondientes, aproximadamente, a un gramo/ampere-hora, proporcionando así una eficiencia de la corriente de alrededor del 45% en uranio tetravalente. El examen visual no acusó residuo apreciable de dióxido de uranio, y la pequeña pérdida de material, probablemente se realizó durante el procedo de lixiviación y lavado.

10. Es importante observar que debe emplearse una calidad adecuada de dióxido de uranio, y se prefiere emplear el dióxido electrolítico (por ejemplo preparado por el método de la patente británica 889307) o los óxidos precipitados mediante hidrógeno. Estos óxidos son apreciablemente más burdos que el material hidroprecipitado, que no ha resultado satisfactorio. Es importante también subrayar que debe emplearse la agitación efectiva en este procedo de producción de polvo, con objeto de mantener una corriente de dióxido de uranio sobre la cara catódica. La agitación mecánica ha demostrado ser muy superior a la inyección de gas en el producto fundido.

20. Si se desea obtener una aleación de uranio y aluminio, para el posible empleo en un elemento de combustible nuclear, es conveniente utilizar el aparato representado en la fig. 3, que comprende un crisol cilíndrico y profundo de alúmina 20, sostenido por un anillo o corona aislante 21, en un horno 22; el crisol está cerrado por una tapa de pirofilita 23. El cátodo, en esta construcción, tiene la forma de un depósito o masa de aluminio fundido en el que está sumergido un

25.

30.

70 MAY. 1953

287883



disco 24 de acero inoxidable, situado cerca del fondo del crisol 20 y conectado a una varilla de acero inoxidable 25 que actúa como conductor catódico; esta varilla se halla protegida por un revestimiento 26 de alúmina. El ánodo tiene la forma de una varilla de grafito 27 conectada a una varilla de grafito 28 de tamaño inferior, protegida por un revestimiento de alúmina 29; los conductores anódico y catódico atraviesan la tapa 23, provista además de una salida (no representada) para gas.

A diferencia de la construcción anterior, no se dispone agitador, ya que se ha comprobado que es conveniente no agitar el electrolito, que convenientemente es cloruro cálcico anhidro, ni la aleación catódica, dispuesta en forma de depósito por encima del cátodo 24. La razón para esto es que el compuesto UAl_2 tiene un punto de fusión de $1.590^{\circ}C$, y se considera que no resultaría conveniente hacer funcionar la cuba a una temperatura a la que esta aleación se funde, a causa de la elevada presión de vapor de cloruro de calcio a esta temperatura, y de las condiciones difíciles que reinarían en la cuba. Al comenzar la electrolisis por tanto, el depósito catódico está constituido por 7,5 g de aluminio (que funde a $660^{\circ}C$), mientras que la carga en la cuba es de 100 g de cloruro cálcico y 25 g de dióxido de uranio. Los detalles de una operación típica, utilizando la cuba indicada, son los siguientes:

70 MAY 1953
287883



<u>Hora</u>	<u>Tempe- ratura</u>	<u>Vol- tios</u>	<u>Ampe- rios</u>	<u>Amperios hora</u>	<u>Notas</u>
0.00	875	7.1	10.0	-	Comienzo
0.30	900	6.0	"	5.0	-
1.00	900	5.5	"	10.0	-
5. 1.30	910	5.5	"	15.0	-
2.00	910	5.5	"	20.0	"
2.25	910	5.5	"	24.0	Final del ensayo

Del diagrama de fases de la aleación, resulta evidente que siendo de 900°C la temperatura media de electrolisis, y siendo de 660°C el punto de fusión del aluminio, después de un período muy corto de electrolisis, la aleación catódica se transformaría en tan rica en uranio que su punto de fusión sería superior a 900°C y por tanto, sería imposible agitar la aleación. En lugar de eso, se ha observado que el proceso de difusión es suficiente para obtener una aleación prácticamente homogénea, que en el experimento anterior, contenía 74,2% en peso de uranio, correspondiente a una aleación de UAl_3 . Al retirar esta aleación y lixiviarla con agua, el producto se comprobó que estaba constituido por partículas sueltas de polvo basto.

Para obtener aleaciones UAl_2 , una mezcla de este polvo de UAl_3 se calentó en una navecilla de alúmina en un horno, a 1500°C sometido a un vacío de 1×10^{-5} mm de mercurio. La carga inicial al horno, en un experimento, pesaba 11,7 g y el producto pesaba 9,5 g acusando una pérdida de 2,2 g de aluminio. Un análisis del producto demostró que tenía un contenido de uranio del 79% en peso, y estaba constituido por UAl_2



287883

prácticamente puro. Se fundía perfectamente en un horno de arco en atmósfera de argón.

- El procedimiento de este invento cuando se aplica a la preparación de aleación uranio/hierro, precisa una modificación de la técnica utilizada para la aleación uranio/aluminio. Del diagrama de fases del sistema uranio/hierro, puede observarse que un eutéctico que contiene aproximadamente 12,5% de hierro, se funde bien dentro de los límites prácticos de trabajo del electrolito de cloruro de calcio. Los intentos iniciales para electrolizar uranio de UO_2 reducido, en una aleación de esta naturaleza, sin agitación de la misma, resultó inaplicable; el uranio se despositó en forma de partículas metálicas sólidas, sobre el depósito catódico, sin incorporarse en la aleación. La agitación continua de la aleación metálica fundida, resultó eficaz para la obtención de una aleación homogénea. Consiguientemente, se ideó el aparato de la fig. 4 que, como puede observarse, contiene un crisol de alúmina troncocónico 30 sostenido por una corona aislante 31, en el horno 32; el extremo superior del crisol se halla cerrado por una tapa 33 de pirofilita. El conductor catódico presenta la forma de una varilla 34 de tungsteno, cuyo extremo inferior se curva en forma de U para constituir el agitador 35. La parte vertical recta de la varilla de tungsteno, se protege por un revestimiento 36 de alúmina. Se disponen dos ánodos 37 de grafito, y los conductores anódicos de grafito 38 se protegen mediante revestimientos 39 de alúmina.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Dado que se trata de que el depósito catódico



287883

esté fundido todo el tiempo, y teniendo en cuenta que la temperatura de electrólisis es del orden de 900°C,

resulta evidentemente imposible empezar con hierro puro como aleación catódica, ya que el punto de fusión del hierro es de 1.535°C. Así pues se preparó una aleación inicial (aproximada a la eutéctica) mezclando

5.

entre sí 183,35 g de uranio y 26 g de hierro, y calentando la mezcla en vacío a 1300°C, con lo cual se obtuvieron 209 g de una aleación homogénea, que se colocó

10.

toda ella en el aparato de la fig. 4 para formar un depósito catódico 40 en el que se sumergió el agitador 35, y la carga de la cuba se completó por 125 g de cloruro cálcico anhidro y 24 g de dióxido de uranio. Los detalles de un experimento determinado son los siguientes:

15.

Hora	Tempe- ratura	Vol- tios	Ampe- rios	Ampe- rios hora	UO ₂ aña- dido	Notas
0.00	930	6.1	10	-	8 gramos	-
0.30	925	6.0	10	5	16 "	-
1.00	935	5.9	10	10	24 "	"
1.30	935	5.8	10	15	-	-

20.

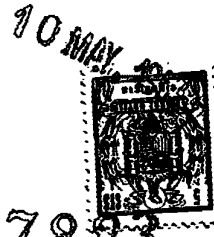
El lingote de aleación homogénea, se retiró de la cuba al final de la electrólisis, y se comprobó que pesaba 231 g, dando una eficiencia de corriente del 66% aproximadamente. Esta aleación, analizada, demostró,

25.

contener el 89% de uranio, comparado con el 87,55 de este metal del depósito catódico primitivo. La adición de hierro al depósito catódico fundido, restablecerá a éste en su composición primitiva, proporcionando así un

30.

medio para la formación de la aleación piloto a su composición eutéctica, conteniendo 12% de hierro, por cuyo



medio resulta posible un procedimiento continuo de preparación.

5. Debe citarse también en todos los experimentos descritos anteriormente, se observó un ataque muy pequeño en los materiales de la cuba, excepto en el caso de la formación de aleación uranio/aluminio, que atacó al crisol en cierto grado.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicada es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Inglaterra con fecha 10 de mayo de 1962, núm. 18109/62, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales, en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
15. Patente de invención en España por veinte años "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OBTENCIÓN DE URANIO METALICO O UNA ALEACION DEL MISMO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de uranio metálico o una aleación del mismo; por reducción electrolítica de dióxido de uranio, caracterizado por reducirse electrolíticamente una suspensión de partículas de dióxido de uranio en un haluro fundido de metal alcalino térreo utilizando un ánodo y un cátodo metálico ambos no-reactivos con respecto al haluro fundido,
- 30.



manteniéndose la temperatura por debajo del punto de fusión del uranio metálico.

5. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el cátodo es inerte para el uranio metálico, por cuyo medio se produce uranio metálico.
10. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el cátodo es un metal que forma una aleación con el uranio, por cuyo medio se obtiene una aleación de uranio.
15. 4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el cátodo es una aleación de uranio.
15. 5ª.- Procedimiento según reivindicación 3ª, caracterizado porque el cátodo, metálico o aleación, está fundido y se agita continuamente.
- 6ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el ánodo es grafito.
20. 7ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el haluro fundido de metal alcalino térreo se elige del grupo constituido por cloruro de calcio y cloruro de magnesio.
25. 8ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la electrolisis se realiza a una temperatura del orden de 850-950°C.
30. 9ª.- Aparato para la aplicación práctica del procedimiento antes reivindicado, caracterizado por comprender un crisol de material refractario preparado para contener una suspensión de partículas de dióxido de uranio en un haluro fundido de metal alcalino térreo;



287883

- una tapa refractaria para el crisol, provista de una abertura por medio de la cual puede mantenerse una atmósfera inerte en el interior del crisol, y otras aberturas a través de las cuales pasan medios para agitar el haluro fundido, y un ánodo y un cátodo metálico, ambos no reactivos para el haluro fundido; el cátodo metálico no es reactivo para el uranio, por cuyo medio se forma uranio metálico, o es reactivo para el uranio con lo cual se obtiene una aleación de este metal.
5. 10^a.- Aparato según reivindicación 9^a, caracterizado porque el crisol es de alúmina.
10. 11^a.- Aparato, según reivindicación 9^a, caracterizado porque el haluro fundido de metal alcalino térreo se elige del grupo formado por cloruro de calcio y cloruro de magnesio.
15. 12^a.- Aparato según reivindicación 9^a, caracterizado porque el cátodo metálico es de molibdeno.
20. 13^a.- Aparato según reivindicación 9^a, caracterizado porque el cátodo es una aleación fundida de hierro y uranio.
25. 14^a.- Aparato, según reivindicación 13^a, caracterizado porque el cátodo contiene aproximadamente de 10 a 12,5% en peso de hierro.
30. 15^a.- Aparato según reivindicación 13^a, caracterizado por disponerse medios para agitar el cátodo de aleación fundida de hierro-uranio.
- 16^a.- Aparato según reivindicación 9^a, caracterizado porque el cátodo es de aluminio fundido.
- 17^a.- Aparato según reivindicación 9^a, caracterizado porque el ánodo es de grafito.



287883

18a.- Procedimiento y aparato para la obtención de uranio metálico o una aleación del mismo, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado con los dibujos que se acompañan.

5. Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 MAY. 1963
UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY
AUTHORITY,

D. GOMEZ ACEBO Y MODEY

287883

ESCALA VARIABLE



FIG. 1.

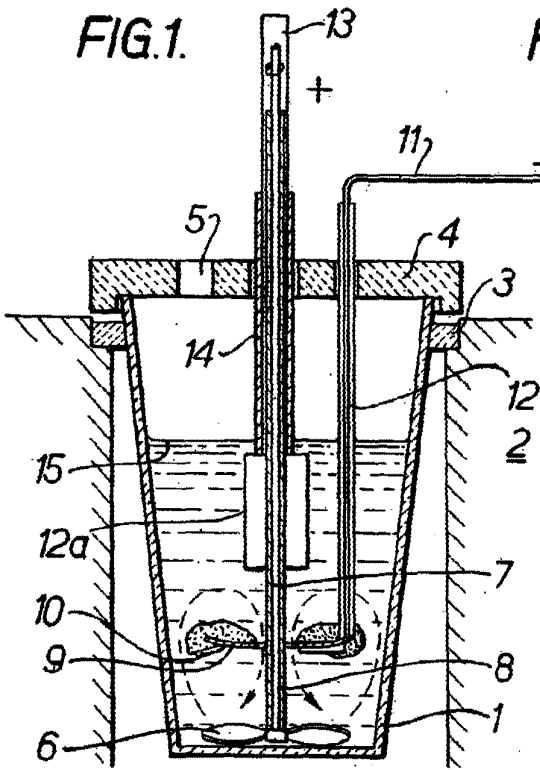


FIG. 2.

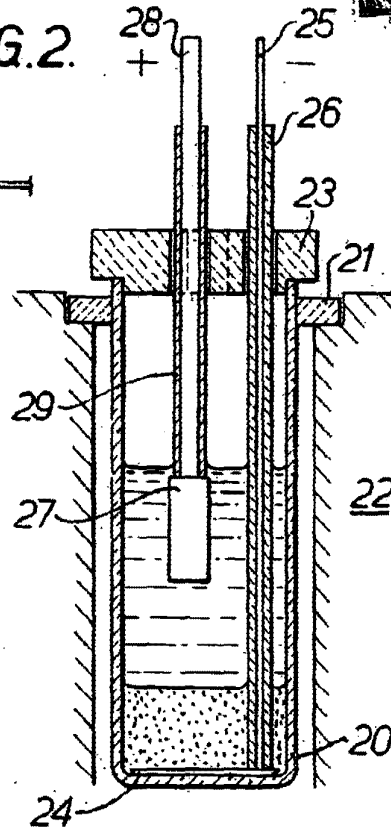


FIG. 4.

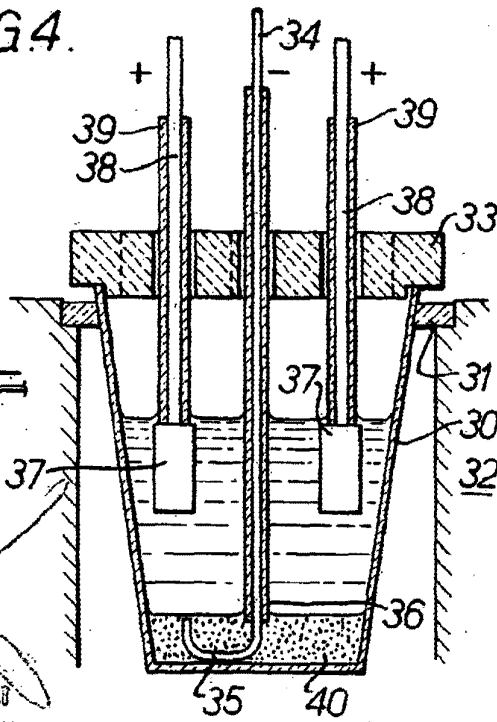
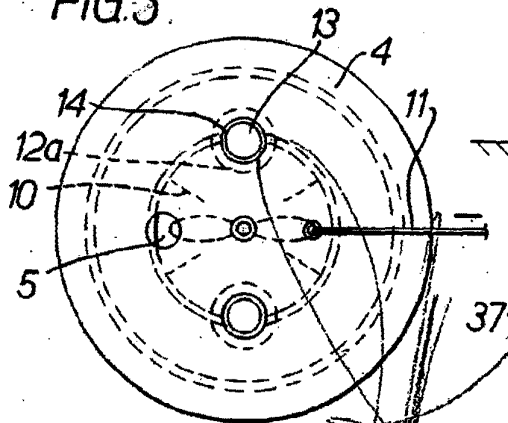


FIG. 3.



Madrid,

J. GONZALEZ DE BOYER MODELO