

JL/AK. 3184-C.E.A.
"D.2324 Magnésiothermie
Haute réactivite"

12 NOV 1954

305933



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,
establecida en 29, rue de la Fédération, París (Sena), Francia,
por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE URANIO A PARTIR DE FLUO-
RURO DE URANIO POR MAGNESIOTERMIA "

El invento se refiere a procedimientos para la obten-
ción de uranio a partir de un compuesto tal como el fluoruro de
uranio U_4 , por magnesioterapia.

5 Consiste, principalmente, según los procedimientos
de la clase en cuestión, en utilizar como producto de base un
fluoruro de pequeña densidad aparente (del orden de 1,5 a 2
g/cm³), pero de alta reactividad-- en particular tal como el
obtenido por tratamiento, con ácido fluorhídrico, de gránulos
de óxido de uranio que provienen del uranato de amonio sometido
10 do a una calcinación continua, según los procedimientos descri

333



tos en las patentes francesas de la solicitante nº 1.107.592
 y sus dos adiciones nº 72.440 y 74.259, respectivamente del
 18.6.1954, 5.11.1957 y 8.10.1958, nº 1.266.499 del 18.5.1960
 y nº 1.267.178 del 20.4.1960-- , y en simplificar las operacio
 5 nes con relación a la técnica anterior (que proveían operacio
 nes de densificación), efectuando directamente la magnesioter
 mia sobre una mezcla de fluoruro que sale del antedicho tra -
 tamiento y de gránulos de magnesio, no pudiendo la mezcla en
 cuestión pasar de una densidad de 2 g/cm^3 .

10 Consiste, aparte de esta disposición principal, en
 otras determinadas disposiciones que se utilizan preferente-
 mente al mismo tiempo y de las que se hablará más explícita-
 mente seguidamente.

Se refiere más particularmente a determinados modos
 15 de aplicación, así como a determinados modos de realización,
 de dichas disposiciones; y se refiere, más particularmente
 todavía, ésto a título de productos industriales nuevos, a
 los productos obtenidos con ayuda de los procedimientos de
 la clase en cuestión y que comprenden la aplicación de estas
 20 mismas disposiciones, así como a las instalaciones para el em
 pleo de estos procedimientos.

Y de cualquier manera se podrá comprender perfecta-
 mente con la ayuda del complemento de descripción que sigue
 y que se dá sobre todo a título indicativo.

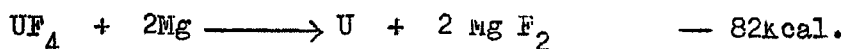
25 Para comprender bien el invento conviene bien preci-
 sar cuales son actualmente las técnicas industriales en mate-
 ria de fabricación del uranio por magnesioterapia a partir del
 fluoruro UF_4 .

Se recuerda, para fijar las ideas, que la reacción
 30 exotérmica de la magnesioterapia se escribe en principio de la



manera siguiente:

305933

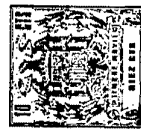


La exotermicidad es bastante pequeña, necesitando
5 en todos los casos un aporte exterior de calorías, de manera
que la puesta en práctica de la operación presenta aspectos
muy diferentes según la naturaleza del fluoruro escogido. Las
condiciones de propagación de las calorías en la masa son en
efecto muy diferentes, en función de las características de
10 dicho fluoruro, es decir de su densidad aparente, de su super-
ficie, de su granulometría, de su reactividad. La pureza del
fluoruro interviene además en una medida importante.

De una manera general, se puede decir, que aparte
del caso de determinados fluoruros muy densos (del orden de
15 $3,5 \text{ g/cm}^3$), se está obligado a prever una o varias operacio-
nes de densificación del fluoruro, o de la mezcla de fluoru-
ro y de magnesio, para obligar a dicha mezcla a presentar,
en el crisol, una densidad suficiente, al menos del orden
de 2,5, para asegurar una concentración conveniente de las
20 calorías liberadas en la unidad de volúmen.

A falta de esta densificación, la operación de mag-
nesiotermia da resultados mediocres tanto cualitativamente
como cuantitativamente.

Es así como se conoce, en el caso de fluoruros de
25 una densidad aparente del orden de 2g/cm^3 , obtenidos por pre-
cipitación discontinua de uranato de amonio, con subsiguien-
te calcinación, reducción y fluoruración discontinuas en una
instalación de platos perforados de grafito, triturar el fluo-
ruro, mezclarlo después y comprimirlo en la prensa bajo forma
30 de grandes pastillas, para llegar a una mezcla $\text{Ur}_4 + 2\text{Mg}$ de una



densidad del orden de aproximadamente 3,2, sobre la cual la
operación de magnesio-termia resulta posible con un buen ren-
dimiento. Esta densificación se emplea siempre incluso con
un óxido más denso (densidad del orden de 3g/cm^3) obtenido
5 por descomposición térmica.

Según otro procedimiento, el fluoruro poco denso
(densidad del orden de 2g/cm^3) obtenido por electrólisis por
vía acuosa, es densificado por moldeo y secado, y después,
luego de una mezcla con magnesio, es comprimido bajo forma
10 de grandes pastillas.

En otras técnicas, incluso con fluoruros de densi-
dad igual o superior a $3,5\text{g/cm}^3$ se ha encontrado ventaja en
comprimir la totalidad de la mezcla en grandes pastillas pa-
ra obtener un rendimiento conveniente.

15 El caso considerado por el presente invento es el
de un fluoruro de una densidad aparente netamente más peque-
ña que la de los fluoruros antes mencionados, del orden de
 $1,65\text{g/cm}^3$, o comprendida entre 1,5 y 2.

Tal fluoruro existe y se obtiene especialmente en
20 condiciones económicas particularmente interesantes por los
procedimientos descritos en las patentes francesas antes con-
sideradas, a partir de uranato de amonio calcinado de forma
continua, según la patente francesa nº 1.266.499, siendo los
gránulos de óxido de uranio, obtenidos según este procedimien-
25 to, seguidamente fluorurados en un horno en L según las pa-
tentes francesas nº 1.107.592 y sus dos adiciones, y según
la patente francesa nº 1.267.178 para la absorción del gas
fluorhídrico residual.

Para este fluoruro de pequeña densidad, parecía has-
30 ta ahora necesario, por una parte, aumentar primeramente la

305933



pureza (contenido en HF y en H₂O) desgasificándolo y, por otra parte, aumentar la densidad de la mezcla de fluoruro y magnesio hasta una densidad al menos de 2,5 por trituración del fluoruro y apelmazamiento de la mezcla, por ejemplo con
5 ayuda de agujas vibrantes.

Es de esta forma como la solicitante había propues-
to recurrir, para la magnesioterapia, a los procedimientos de
trituración, desgasificación y apelmazamiento descritos en
su patente francesa nº provisional 899.312 del 30 de mayo de
10 1962 (perfeccionamientos aportados a los procedimientos de
preparación de uranio por magnesioterapia o a los procedimien-
tos análogos).

Sin embargo, la práctica de la magnesioterapia den-
tro del marco de esta última patente y con fluoruro de peque-
15 ña densidad aparente obtenido por las patentes antedichas,
ha conducido a esta comprobación sorprendente de que se po-
día evitar la desgasificación previa así como la trituración
del fluoruro y el apelmazamiento de la mezcla, pudiéndose lle-
var a cabo el proceso de magnesioterapia de manera simple:

20 - por mezcla del fluoruro y del magnesio desarrolla-
da en cualquier mezclador apropiado, con un exceso de magne-
sio del orden del 4%, pudiendo este exceso descender incluso
al 3%,

- por un llenado homogéneo del crisol, convenientemente
25 revestido, como de ordinario, de fluoruro de magnesio,

- y, finalmente, por un calentamiento destinado a
hacer comenzar la reacción a una temperatura del orden, por
ejemplo, de 600°C.

Tal procedimiento permite obtener lingotes compac-
30 tos y bien decantados con rendimientos excelentes, siendo el



rendimiento del 98% como media y alcanzando frecuentemente el 99,5%. Tales rendimientos son desde luego excepcionales en esta industria de elaboración del uranio por magnesioterapia.

Se puede pues decir que, según el presente invento se realiza la magnesio-termia directamente sin trituración previa, sin desgasificación del Ur_4 , y sin densificación de la mezcla operando sobre un fluoruro del género del obtenido por las patentes citadas en primer lugar (preparación del óxido de uranio UO_3 de manera continua, y en paquetes o granulos, a partir del uranato de amonio y tratamiento de fluoruración en un horno en I, además, preferentemente, con absorción en la masa del ácido fluorhídrico en exceso), siendo las propiedades de tal fluoruro las siguientes:

1º) su composición química es del orden de la descrita en la solicitud francesa nº provisional 899.312, es decir:

	$UF_4\%$	=	98% \pm 1%
	$UO_2\%$	=	0,5% \pm 0,25%
	$UO_2F_2\%$	=	1,5% \pm 0,75%
20	$H_2O\%$	=	0,05% \pm 0,02%

2º) su aspecto es el de una mezcla de polvo y de pastillas o gránulos en proporciones variables, teniendo por ejemplo los gránulos dimensiones entre 1 y 10 mm.

3º) la densidad aparente es, como ya se ha dicho, del orden de 1.65 y la superficie específica (método BET) del orden de 1 a 2 m^2/g .

4º) finalmente, su reactividad, evaluada por una serie de pruebas de reacción con el magnesio conducidas en una gama muy variada de cantidades empleadas, es muy elevada lo que permite compensar la pequeña densidad aparente.

305933



Desde luego se podría, dentro del marco de la presente solicitud, utilizar un fluoruro que posea las mismas características y obtenido por otros procedimientos, teniendo por objeto dicha solicitud proteger de una manera general la utilización en magnesioterapia de cualquier fluoruro tal como el arriba definido, de baja densidad aparente (especialmente del orden de 1,5 a 2) y evitando, gracias a todas las propiedades antes citadas, el conjunto de las operaciones de densificación.

En lo que se refiere al magnesio, que debe ser escogido nuclearmente puro, se puede presentar bajo diversas formas, por ejemplo:

-triturado bajo forma de granos de 2 mm. aproximadamente de arista, de densidad 0,900

-triturado bajo forma de escamas que miden aproximadamente 1 mm. por 2 mm, de densidad 0,900

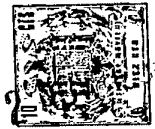
-En virutas finas de 1,5 mm. de ancho y de 0,2 mm. de grueso aproximadamente, de densidad 0,350

-En virutas mayores, de 2 mm. de ancho y de 0,2 mm. aproximadamente de grueso, de densidad 0,232

-recortado muy irregularmente en trozos de 2 a 7 mm. de longitud y de 1 a 2 mm. de ancho, de densidad 0,670

En lo que se refiere finalmente a la conducción de la operación propiamente dicha de magnesioterapia, se procederá por ejemplo como sigue.

El crisol, lleno de la mezcla antedicha, y cerrado por un tapón de fluoruro de magnesio, se colocará sobre la solera de un horno de resistencia del tipo de campana. Se dispondrá, entre el fondo del crisol y la solera del horno, un disco unido a un amplificador acústico de vibraciones. Se man



tendrán 3 termo-pares por una vaina y estarán igualmente re-
partidos a lo largo de una generatriz del crisol.

Este amplificador y estos termopares servirán para
detectar el comienzo de la reacción. Pero se sobreentiende
5 que estos medios detectores podrían ser realizados de cual-
quier otra manera.

Desde que se coloca la campana del horno sobre el
crisol, se mantiene la temperatura a 600°C hasta que comien-
za la reacción, lo que es detectado por los medios antedi-
10 chos.

Después de la reacción, el crisol se enfría un mo-
mento sobre la solera del horno, con la campana levantada, y
es transportado después al exterior y dejado quieto hasta un
enfriamiento completo.

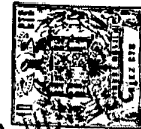
15 Después de volverlo, el crisol frío es transporta-
do para el desmoldeo del lingote por encima de una reja si-
tuada por encima de un triturador de choques.

Estos datos no se dan más que a título indicativo,
sobreentendiéndose que se pueden utilizar cualesquiera pro-
20 cedimientos conocidos para el calentamiento, comienzo de la
reacción y desmoldeo subsiguientes.

Hay que hacer notar de cualquier manera, que gra-
cias también al invento, no es necesario generalmente prever
un cebado de la reacción, la cual se produce por el contrario
25 por sí misma cuando se ha alcanzado la temperatura crítica
(generalmente 600°C).

El invento permite pues realizar la magnesiotermia
en mejores condiciones, con excelentes rendimientos que pue-
den llegar frecuentemente hasta el 99,5% y con una instala-
30 ción lo más reducida posible.

305933



Como es evidente y como resulta además de lo que precede, el invento no se limita de ninguna forma a aquellos de sus modos de aplicación, ni a sus modos de realización de sus diversas partes, que han sido considerados más especialmente; por el contrario comprende todas sus variantes.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 13 de Noviembre de 1963, bajo el Nº 953.650, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

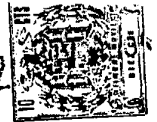
- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la obtención de uranio a partir de fluoruro de uranio por magnesioterapia, caracterizado por el hecho de que se parte, como producto de base, de un fluoruro de pequeña densidad aparente, del orden de 1,5 a 2 g./cm³, y de alta reactividad, y porque se opera directamente la magnesioterapia sobre una mezcla de tal fluoruro y de gránulos de magnesio, en proporción estequiométrica.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla de fluoruro y de gránulos de magnesio no sobrepasa una densidad de 2 g./cm³.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el fluoruro de uranio



se obtiene a partir de óxido de uranio UO_3 que proviene de la calcinación continua de uranato de amonio y subsiguiente tratamiento continuo de fluoruración.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la fluoruración tiene lugar en un horno en L con paso en contracorriente del ácido fluorhídrico, constituyendo la parte terminal del horno en L un horno de extracción.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción del magnesio sobre el fluoruro de uranio tiene lugar por simple caldeo a una temperatura de aproximadamente $600^{\circ}C$.

6.- Un procedimiento para la obtención de uranio a partir de fluoruro de uranio por magnesioterapia.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 NOV. 1961

Alb. P. P. P.

PPR.

305933