



PATENTE DE INVENCION.

B 928-3.

309674ⁿ

Memoria Descriptiva

sobre

" Procedimiento y Aparato de reducción del hexafluoruro de uranio ".

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, residente en 29, rue de la Fédération, Paris XV° , Francia.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de reducción del hexafluoruro de uranio UF_6 en tetrafluoruro de uranio UF_4 y un aparato de realización de dicho procedimiento o de un procedimiento análogo.

5. El tetrafluoruro de uranio constituye un producto in-



termedio en la preparación del uranio metal a partir del hexafluoruro. La reducción del tetrafluoruro en uranio metal se efectúa tanto mejor cuanto más puro sea el tetrafluoruro utilizado y más elevada sea la densidad que presente.

5. Conocidos son ya procedimientos continuos de reducción del hexafluoruro en tetrafluoruro: esta operación se efectúa en un reactor vertical calentado a temperatura suficiente, en cuya parte superior se inyectan el hexafluoruro y el hidrógeno bajo presión relativamente débil. La reacción se efectúa en la parte media del reactor y el tetrafluoruro pulverulento se extrae en la parte baja del mismo de donde escapan igualmente el exceso de hidrógeno y el ácido fluorhídrico formado en el curso de la reacción.

15. Este procedimiento, corrientemente utilizado, presenta, sin embargo, cierto número de inconvenientes que se hacen más graves cuando el uranio a tratar está enriquecido. Por una parte, la recuperación del uranio en juego no es completa: una parte es arrastrada en forma de compuestos intermedios de la forma U_4F_x (estando x comprendida entre 16 y 20) con los gases que escapan de la parte baja del reactor y los filtros no pueden retener la totalidad de estos compuestos: ahora bien, se trata de un producto costoso. Por otra parte, los aparatos anejos no pueden disponerse en totalidad en la alineación del reactor, de donde proceden interferencias neutrónicas que pueden llevar a accidentes de criticalidad si el uranio está fuertemente enriquecido.

20. La presente invención está encaminada a la concepción de un procedimiento de reducción que proporciona el tetrafluoruro bajo la forma de un polvo cuya densidad aparente cubre un amplio campo, permite obtener un producto de gran pureza y pa-
- 25.
- 30.



lia los inconvenientes y las limitaciones de los procedimientos anteriores. Con esta finalidad, el invento propone un procedimiento de reducción de hexafluoruro de uranio en tetrafluoruro, caracterizado por el hecho de que comprende la inyección bajo presión del hexafluoruro en un recinto estanco ocupado por hidrógeno y la conservación de la mezcla a una temperatura comprendida entre 150°C y 500°C y bajo una presión superior a 10 bares durante un tiempo suficiente para provocar la reducción sensiblemente completa del hexafluoruro, siendo la relación molecular H_2/UF_6 por lo menos igual a 1.

Según una forma preferida de realización del invento, se añade a la mezcla reaccional una proporción en peso de trifluoruro de cloro inferior al 3%.

El procedimiento según el invento puede llevarse a la práctica particularmente ya sea inyectando la totalidad del hexafluoruro en el espacio reaccional ocupado por el hidrógeno bajo presión, espacio que se eleva a continuación a la temperatura de la reacción, ya sea inyectando, en el espacio reaccional mantenido a esta temperatura, dosis sucesivas de hexafluoruro, estando cada dos dosis sucesivas de hexafluoruro sucesivas separadas por un intervalo de tiempo suficiente para la reducción de una dosis.

El invento tiene igualmente por objeto un dispositivo de realización del procedimiento conforme a la invención.

Consiste ésta igualmente en otras disposiciones, ventajosamente utilizables en unión de la precedente pero que pueden serlo independientemente. Todas estas disposiciones irán apareciendo más claramente en la lectura de la descripción que sigue de las formas de llevar la invención a la práctica, las

- 4 - 3 096 74



cuales se dan a título de ejemplos no limitativos. La descripción se refiere a la figura única que la acompaña y muestra esquemáticamente un autoclave de puesta en práctica del invento.

5. El procedimiento puede realizarse ya sea bajo forma "global", es decir haciendo intervenir simultáneamente a la totalidad de los reactivos, ya por dosis que reaccionan a medida de su aportación.

10. En primer lugar, se describirá el procedimiento global; consiste antes de nada en introducir en un autoclave calentado una masa de hidrógeno bajo presión, y después en inyectar bajo presión en el autoclave la totalidad del UF_6 a tratar en una operación y a subir el conjunto a la temperatura de reacción durante un tiempo suficiente. La presión de la mezcla, una vez puesta la misma a la temperatura de reacción
15. debe ser superior a 10 bares, para permitir tratar una cantidad interesante en un autoclave de dimensiones sub-críticas.

20. Conviene pulverizar el UF_6 líquido en el autoclave por un inyector a alta presión, 80 bares por ejemplo. Finalmente, la temperatura de reacción debe estar comprendida entre $150^{\circ}C$ y $500^{\circ}C$, y de preferencia entre $300^{\circ}C$ y $400^{\circ}C$. La masa de UF_6 inyectada ha de ser tal que la relación molecular H_2/UF_6 tenga un valor comprendido entre 1 (proporción estequiométrica) y 5, siendo por lo general más ventajoso un valor del
25. orden de 3.

30. Una vez terminada la reacción, los gases contenidos en el autoclave se evacuan para volver a éste a la presión atmosférica, y a continuación el tetrafluoruro pulverulento que se ha acumulado en la parte inferior del autoclave se extrae por gravedad. Basta entonces con volver a cerrar el autoclave, in-



yectar una nueva cantidad de reactivos y repetir la operación.

5. El riesgo de reducción incompleta debido a las reacciones secundarias puede eliminarse totalmente añadiendo trifluoruro de cloro ClF_3 al medio reaccional; basta con concentraciones muy débiles, que no sobrepasen el 3 % en peso con relación al UF_6 , siendo el efecto muy sensible con proporciones del orden de 0,1 - 0,2 %.

Ejemplos :

10. 1.- La reducción de 100 g de hexafluoruro de uranio UF_6 se efectuó en un autoclave en monel de tres litros de capacidad con una relación molar $\text{H}_2/\text{UF}_6 = 2$. Se introdujo el UF_6 , en fase de vapor, en el autoclave ya ocupado por el hidrógeno. Se pasó a continuación el conjunto a 300°C durante 2 horas: 99,99 % del uranio se recuperó bajo la forma de UF_4 con un grado de reducción del uranio hexavalente de 99,7 %.

15. 2.- En las mismas condiciones que anteriormente, se redujeron 200 g de UF_6 con una relación molar de $\text{H}_2/\text{UF}_6 = 3$. El producto recuperado presentaba un grado de reducción superior a 99,9 %.

20. El procedimiento denominado "por dosis" es el que a continuación vamos a describir. Consiste en inyectar en un autoclave puesto a temperatura conveniente el hexafluoruro por dosis sucesivas separadas por un tiempo suficiente para que cada dosis sea reducida con inyección de la siguiente. Este procedimiento puede llevarse a la práctica de dos formas diferentes: puede llevarse la totalidad del hidrógeno necesaria a la reacción al autoclave antes de toda inyección del hexafluoruro, único inyectado por dosis; pero es igualmente posible inyectar el hidrógeno por dosis sucesivas alternadas con
- 25.
- 30.



las inyecciones de hexafluoruro. En el primer caso, la cantidad de hidrógeno inicialmente ha de ser tal que la relación molar entre el hidrógeno y el hexafluoruro esté comprendida entre 1 (reacción estequiométrica) y 5 al final de la reacción, es decir, para las últimas inyecciones de hexafluoruro. En el segundo caso es posible evidentemente regular las inyecciones de hidrógeno para que la casi totalidad de la reacción se efectúe en este mismo campo de relaciones.

El procedimiento por dosis presenta la ventaja de permitir una fácil regulación de la temperatura y de la presión de la reacción. El hexafluoruro puede ser inyectado evidentemente (así, por cierto, como en el caso del procedimiento "global") en el autoclave ya sea en forma gaseosa, ya en forma líquida por medio de un dispositivo que lo disperse en finas gotitas.

El tetrafluoruro obtenido se presenta también bajo la forma de un polvo más o menos cristalizado cuya densidad aparente, función de la cantidad de hexafluoruro introducida en cada inyección (conduciendo las inyecciones importantes a un fluoruro más denso), puede variar entre 0,2 y 3.

Como en el caso del procedimiento precedente, la adición al medio reaccional de una débil cantidad de trifluoruro de cloro ClF_3 , según el procedimiento descrito en otra solicitud de patente del Commissariat à l'Energie Atomique, presenta una incidencia favorable sobre la reacción.

Ejemplos:

1.- En un autoclave de 6,6 l. calentado a 400°C y lleno de hidrógeno a una presión de 50 bares, se introdujeron 540 g de UF_6 líquido en 80 inyecciones, al ritmo de 2 inyecciones por minuto. La relación molar H_2/UF_6 era igual a 2 al final



28 FEB 1965

de la reducción, con lo que el grado de reducción del producto obtenido fue de 99,6 % y el rendimiento en uranio recuperado fue de 99,8 %.

5. 2.- En las mismas condiciones que para el ejemplo precedente, 950 g de UF_6 introducidos en el autoclave. El rendimiento en uranio recuperado fue de 99,91 % con un grado de reducción superior a 99 %.

10. 3.- En las mismas condiciones que para el ejemplo precedente, se redujeron 500 g de UF_6 líquido que contenían 0,2 % de ClF_3 . Se recuperó el UF_4 bajo la forma de un polvo fino de densidad aparente 0,28 y el grado de reducción estuvo próximo al 100 %.

15. 4.- Como en el ejemplo precedente, se redujeron 485 g de UF_6 que contenía el 0,1 % en peso de ClF_3 , en UF_4 en polvo de una densidad aparente igual a 0,5.

20. La figura única adjunta muestra bajo una forma muy esquemática, a título de ejemplo, un autoclave que permite la realización del procedimiento con arreglo al invento. Este autoclave, de tipo clásico, se compone de un recinto 2 resistente a la presión, provisto en su parte inferior de un conducto 6 de recuperación del tetrafluoruro, y cerrado por una cubierta 4. Pueden utilizarse diversos materiales constitutivos en la construcción del autoclave. No obstante, resulta preferible el empleo del níquel o de sus aleaciones. La cubierta 4 lleva, por una parte, 25. un conducto provisto de una válvula 8 destinado a la introducción del hidrógeno a presión a partir de una botella y un inyector 10 destinado a la introducción del UF_6 .

30. La figura muestra esquemáticamente un inyector 10 de un tipo que permite inyectar el hexafluoruro sin diluirlo o contaminarlo. Esta condición es muy importante y hace poco re-



23 FEB. 1965

comendables (en el caso de inyección en fase líquida), el empleo de un gas inerte para comprimir el hexafluoruro. Este inyector presenta la ventaja suplementaria de dosificar el volumen inyectado, lo cual permite una determinación precisa de las proporciones de reactivos que no podría obtenerse con un sistema de regulación de la duración de apertura.

5. El inyector 10 representado esquemáticamente en la figura, a una escala superior a la del resto del aparato, comprende un cuerpo de inyector 12 y una bomba de membrana 14 puesta en acción por medio de nitrógeno bajo presión cuya admisión por el conducto 16 y escape por el conducto 18 se hallan regulados por la válvula 20.

10. La aguja 22 se apoya fuertemente sobre su asiento por medio de un resorte. Tan pronto como se alcanza la presión de expulsión, se levanta la aguja para dejar pasar el hexafluoruro al autoclave.

15. El hexafluoruro de uranio líquido es directamente admitido desde una botella de almacenamiento por una canalización provista de una válvula de apertura regulada 24. El mando de esta válvula puede ser eléctrico o neumático.

20. El conjunto de las válvulas obedece a un interruptor que efectúa el ciclo siguiente:

- apertura de la válvula 24 (admisión de hexafluoruro de uranio),
- 25. - cierre de la válvula 24,
- admisión de nitrógeno a través de la válvula 20 sobre membrana de bomba 14 (montada en presión del UF_6).
- levantamiento de la aguja 22 (inyección).
- final de compresión de la membrana de la bomba 14,
- 30. - nueva caída de la aguja 22 sobre su asiento (final

3 09674

23 FEB 1965



de inyección).

- La descripción que antecede pone de manifiesto las ventajas del invento sobre los métodos anteriores, en particular cuando el uranio en juego está enriquecido: recuperación cuantitativa del uranio, pureza del UF_4 obtenido, disminución del riesgo de criticalidad. Pero es evidente que el invento no se limita a los ejemplos particulares que se han expuesto y debe entenderse que el alcance de la presente patente se extiende a todo método y a todo dispositivo equivalentes.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia n° PV.965.056, con fecha de 25 de febrero de 1964, acciéndose, 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 Patente de Invención por 20 años en España, para " Procedimiento y Aparato de reducción del hexafluoruro de uranio "; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento de reducción del hexafluoruro de uranio UF_6 en tetrafluoruro de uranio UF_4 , caracterizado por el hecho de que comprende la inyección bajo presión del hexafluoruro en un recinto estanco ocupado por hidrógeno y el mantenimiento de la mezcla a una temperatura comprendida entre $150^{\circ}C$ y $500^{\circ}C$ y bajo una presión superior a 10 bares durante

3 096 74

- 10 -



23 FEB 1965

un tiempo suficiente para provocar la reducción sensiblemente completa del hexafluoruro, siendo la relación molecular H_2/UF_6 por lo menos igual a 1.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añade a la mezcla reaccional una proporción en peso de trifluoruro de cloro inferior al 3%.
10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la totalidad del hexafluoruro es admitida en una sola inyección en el recinto estanco ocupado por el hidrógeno bajo presión y por el hecho de que el espacio reaccional delimitado por el recinto se eleva a continuación a la temperatura de la reacción.
15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el espacio reaccional delimitado por el recinto se mantiene a la temperatura de reacción y por el hecho de que el hexafluoruro es inyectado por dosis sucesivas, hallándose separadas cada dos dosis sucesivas por un intervalo de tiempo suficiente para la reducción sensiblemente completa de una dosis.
20. 5. Aparato de realización, según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado por el hecho de que comprende un autoclave provisto en su parte inferior de un conducto de recuperación del tetrafluoruro, y en su parte superior de un conducto de alimentación del hidrógeno bajo presión y de un inyector de introducción del hexafluoruro en forma líquida.
25. 6. " Procedimiento y Aparato de reducción del hexafluoruro de uranio "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

- 11- 3-09674



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

Madrid,

23 FEB. 1965

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

ESCALA
VARIABLE

309674
23 FEB 1965

