



PD/SV-D.321.612
C.E.A. "D.2820 Div."

327670

12

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UNA INSTALACION PARA EL TRATAMIENTO DE OXIDO DE URANIO CON GAS O ACIDO FLUORHIDRICO EN UN HORNO SUSTANCIALMENTE VERTICAL"

=====

El invento se refiere a los aparatos del género de los de la fabricación de fluoruro de uranio por reacción de gas fluorhídrico FH sobre óxido de uranio UO_2 , cuyos aparatos comprenden el paso en contracorriente del ácido fluorhídrico a través de un lecho de materiales que se desplazan de manera continua, tal como se describe especialmente en las patentes anteriores de la solicitante, y más especialmente en la patente número 1.267.178 depositada a su nombre el 20 de Agosto de 1.960

5

3 2 7 6 7 0



En esta patente anterior se ha preconizado hacer pasar el gas fluorhídrico por la parte superior del horno en el que desciende por gravedad el óxido de uranio en forma de granos, a través de una parte que prolonga a dicho
5 horno y refrigerada a temperaturas del orden de 200 a 300°C, con medios refrigeradores apropiados.

La práctica muestra que procediendo de esta manera, se llega a absorber el ácido fluorhídrico que se pueda encontrar a la salida del horno, de manera que prácticamen-
10 te no se puede utilizar finalmente más que la cantidad de ácido necesaria para la reacción, es decir la cantidad estequiométrica.

Además, según este procedimiento, se puede disponer por encima del horno de fluoruración un horno para la
15 reducción del óxido UO_3 a óxido UO_2 , que alimenta así al primer horno, y hacer afluir directamente en el horno reductor al fluido gaseoso que sale del horno de fluoruración, cuyo fluido está constituido sólomente por vapor de agua, cuyo efecto es favorable para disminuir la temperatura a la salida del horno de reducción.
20

El presente invento busca mejorar todavía más las condiciones de tratamiento que se acaban de recordar.

Según una de sus disposiciones, se preven medios, influenciados por la temperatura del lecho de materiales
25 en la parte refrigerada en que se efectua la absorción final del ácido fluorhídrico, para actuar sobre uno de los parámetros de que depende la reacción de fluoruración, especialmente sobre el caudal de ácido fluorhídrico a la entrada del horno (subordinado así el caudal de alimentación
30

327670



de ácido a dicha temperatura), para obtener el rendimiento óptimo.

5 Según otra disposición, se disponen los medios refrigerantes, para la absorción final del ácido fluorhídrico, de manera tal que ejercen, a partir de la temperatura alcanzada en el horno (del orden especialmente de 500 a 600°C), un decrecimiento progresivo, de ésta, estando divididos dichos medios en diversas etapas que operan a temperaturas diferentes.

10 El invento se refiere más particularmente a determinados modos de aplicación, así como a determinados modos de realización, de dichas disposiciones; y se refiere, todavía más particularmente y ésto a título de productos industriales nuevos, a los hornos establecidos según los
15 procedimientos del género en cuestión y que comprenden la aplicación de estas mismas disposiciones, así como los elementos especiales apropiados para su establecimiento y las instalaciones que los comprenden.

20 De cualquier manera, el invento se podrá comprender bien con ayuda del complemento de descripción que sigue, así como de los dibujos anejos, cuyos complementos y dibujos estándares, bien entendido, sobre todo a título de indicación.

25 La figura 1 de estos dibujos muestra en sección vertical esquemática una instalación para el tratamiento con ácido fluorhídrico de óxido de uranio UO_2 a partir del óxido superior UO_3 , funcionando y estando establecido el conjunto conforme al invento.

30 La figura 2 es un diagrama que muestra la evolución de la temperatura a través de los hornos según los pro

327670



cedimientos conformes al invento.

La figura 3 ilustra separadamente a mayor escala determinadas disposiciones del invento.

Según el invento, y más especialmente según aquel
5 de sus modos de aplicación, así como según aquellos modos de realización de sus diversas partes a los que parece que hay que conceder la preferencia, que se proponen por ejemplo tratar gránulos de óxido de uranio con ácido fluorhídrico que circula en contracorriente, se procede como sigue
10 o de manera análoga.

Para ilustrar el invento, se ha representado esquemáticamente en la figura 1 una instalación de circulación continua del género de la descrita en la patente precedente antes indicada, es decir que comprende:

15 - Por una parte, en la parte superior, un horno de reducción A que recibe por 2 óxido superior granulado UO_3 para transformarlo, bajo la acción de un gas reductor (por ejemplo hidrógeno y/o amoníaco) que llega por 1 y sale por 11, en ~~óxido~~ ² óxido de uranio UO_2 , estando previsto un caldeo eléctrico o de otro tipo en 6 para dar por ejemplo, una
20 temperatura de reducción del orden de 600 a 700°C,

- Y, por otra parte, dispuesto debajo del horno A y destinado a recibir el óxido reducido UO_2 , el horno de fluoruración, constituido por ejemplo esencialmente por un
25 horno vertical B y un horno horizontal C, caldeados en 7 y 7₁, siendo el horno C especialmente un horno de extracción con tornillo sin fin, que suministra el material, es decir, el fluoruro de uranio UF_4 , a un recipiente 5.

El ácido fluorhídrico es suministrado preferente
30 mente a la vez a la salida del horno C en 3 y a la salida

3 27670

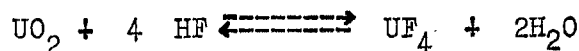


5 del horno B en 4, por ejemplo, a razón de 2/3 aproximadamente del caudal total en 3, y 1/3 en 4, estando previstas válvulas tales como 20 y 21 o cualesquiera otros medios para permitir regular -especialmente de la manera que se especificará seguidamente- la cantidad total de gas admitido en el circuito.

10 Se observará que entre el horno vertical B y el horno reductor A está prevista además una prolongación 8,9 ventajosamente de forma cónica que va adelgazándose hacia arriba, prolongación cuyo papel ha sido señalado en la antedicha patente, en combinación con medios refrigerantes, para asegurar la absorción del ácido fluorhídrico residual y permitir así no utilizar más que la proporción estequiométrica.

15 Las condiciones de funcionamiento se presentan en efecto de la manera siguiente.

20 El óxido de uranio en forma de granos suministrado por la parte inferior del horno reductor A reacciona, en el horno de fluoruración, según la reacción de equilibrio siguiente:



25 El estado de equilibrio es esencialmente función de la temperatura. Si se traza la curva de la concentración en HF de la fase gaseosa en función de la temperatura, se observa que esta concentración, que llega a 27,4% a 550°C, baja solamente a 1,4% a 200°C.

Sin embargo las velocidades de tratamiento son también función de la temperatura, de manera que no se puede pensar en trabajar a 200°C, ya que la velocidad de reac

327670



ción es muy pequeña a esta temperatura.

Por lo tanto, para asegurar la utilización óptima de HF, en condiciones próximas a las condiciones estequiométricas, es preciso realizar un compromiso entre la velocidad de reacción y la temperatura, a saber tal como se ha descrito en la patente precedente:

- Prever en la parte más activa del tratamiento, especialmente en el horno de extracción C y en el horno vertical B propiamente dicho, temperaturas elevadas, del orden de 500 a 600°C,

- Prever sin embargo entre el horno B y el horno reductor A, en la prolongación 8,9 antes considerada, un gradiente de temperatura que la lleva a un valor relativamente bajo a la salida del horno reductor, por ejemplo del orden de 200°C o menos, con ayuda de los medios de refrigeración antes citados.

Preferentemente, y según las disposiciones del presente invento, se dividen los medios de refrigeración en varios elementos que corresponden a diversas zonas de temperatura, escogiendo convenientemente los tiempos de permanencia en dichas zonas, es decir en función de las velocidades de tratamiento a las temperaturas consideradas.

Así, se puede prever, por encima del horno de tratamiento B propiamente dicho:

- Primeramente una zona 8 en la que se podrán prever, por lo menos inicialmente, medios de caldeo 8₁, quitán dose o apartándose seguidamente estos medios, de manera que las paredes, eventualmente provistas de aletas, puedan asegurar una refrigeración con aire, de manera que se lleve la temperatura a valores del orden de 400 a 450°C,

327670



- Después, una zona 9 de temperatura netamente decreciente, desde 400°C hasta 200 e incluso 150°C, con ayuda de varios dispositivos refrigerantes escalonados, por ejemplo dos dispositivos 10₁, 10₂ atravesando por ejemplo el primero 10₁ por una camisa por la que circula vapor de agua a 6 kg/cm², mientras que el otro atraviesa por una por la que circula vapor de agua a 2 kg/cm².

La figura 2 muestra el diagrama de temperaturas en las diversas fases de una instalación de este género, suponiéndose prevista por ejemplo para una producción del orden de 50 kg por hora de UF₄, con secciones de tubo, en dm², que eran del orden de 2,4 para el horno de extracción C (con un grado de llenado de 2/3) y que variaban, para el horno B, desde 4,9 en la base hasta 1,6 o 2 aproximadamente en la salida superior de la prolongación 8,9, o sea aproximadamente en proporciones de 5 a 2.

El tiempo de permanencia, que era de aproximadamente 2,40 horas en la parte B del horno, se disminuyó a 2 horas en la parte 8 y después a valores de 0,70 horas a 1 hora en la parte 9, o sea, para las tres partes, en proporciones de 25, 20 y 10 aproximadamente. En particular, el tiempo de permanencia era de 0,40 horas aproximadamente a la temperatura t₁ alcanzada enfrente de 10₁ y de 0,30 horas aproximadamente a la temperatura t₂ más baja enfrente de 10₂.

Las dimensiones que correspondían, teniendo en cuenta la conicidad, a estos tiempos de tratamiento, eran las siguientes: las alturas h₁ h₂ h₃ respectivas de las partes antes consideradas eran aproximadamente del mismo orden, o sea de 1,70 metros, 1,40 metros y 1,40 metros.

327670



La longitud del horno de extracción C era un poco más importante.

5 Procediendo de esta manera, se llega a utilizar prácticamente todo el ácido fluorhídrico introducido, de manera que desembocando el horno de tratamiento directamente, en su vértice, en la base del horno reductor, no se introduce en este último más que el vapor de agua que proviene de las reacciones, a cuyo vapor de agua vienen a añadirse el hidrógeno o el amoníaco introducidos en 1.

10 La presencia de este vapor contribuye a refrigerar los gránulos que salen del horno reductor. Se puede prever en 22 una refrigeración suplementaria, por ejemplo con ayuda de una camisa de agua.

15 De cualquier manera, se evita tener que prever, antes de la entrada en el horno reductor, medios de recuperación de gas fluorhídrico, tal como era el caso en los métodos anteriores a la patente antes considerada.

20 Puede ocurrir sin embargo que la temperatura de refrigeración y el caudal total de HF no estén absolutamente adaptados a todas las condiciones de marcha, especialmente en función de la naturaleza y de la granulometría del óxido.

25 Así pues, se prevén convenientemente, según otra disposición del invento, medios para actuar, en función de la temperatura del material en la parte inicial del tratamiento de fluoruración, es decir en el lado de la entrada de los materiales (especialmente de la temperatura t_2 antes considerada), sobre los parámetros de que dependen la finalización de las reacciones, especialmente:

30 - Sobre el caudal de HF introducido en la entra

327670



da del tubo vertical en 4,

- Ó sobre la velocidad de circulación de los materiales, especialmente sobre la velocidad de rotación del tornillo sin fin del extractor.

5 Supóngase que se actua sobre el caudal de HF que llega por 4, es decir el tercio del caudal total, (mientras que la otra parte, o sea los $2/3$, que llegan en 3, es fija), se prevé a este efecto un pirómetro 23 que toma la temperatura en el corazón del material en el fin del tubo 9, y se hace actuar la tensión termoeléctrica así obtenida sobre un aparato de subordinación 24 (figura 1) apropiado para gobernar de manera apropiada la válvula tal como la 21, es decir de manera tal que:

15 - cualquier variación de la temperatura por encima de un límite previamente fijado entraña una disminución del caudal de HF,

- cualquier variación de esta temperatura por debajo de este mismo límite entraña un aumento del caudal de HF.

20 El gobierno o mando se efectúa preferentemente de manera automática con ayuda de cualesquiera aparatos apropiados, tales como por ejemplo los ilustrados en la figura 3.

25 En este modo de realización, las válvulas 20 y 21 son del tipo de mando neumático, por ejemplo con membranas en 25 y 26.

30 La válvula, destinada a ser regulada, por el mando del que se va a hablar, para un valor determinado y constante del caudal (en principio $2/3$ del caudal total), está unida a la conducción de entrada 27 a través de un caudalí-

3 2 7 6 7 0



metro o espirómetro 28 de un tipo conocido, que transmite impulsos hacia un receptor eléctrico 29.

Este receptor es del tipo indicador-registrador. Registra los impulsos del espirómetro, es decir los valores del caudal, sobre un diagrama circular, por ejemplo en una gama de 700 a 7.000 litros/hora, y transmite una indicación neumática correspondiente al mando de membrana 25. Actúa pues como un regulador simple no subordinado, para dar finalmente a la válvula 25 un valor de caudal correspondiente a un punto de consigna escogido, es decir a una posición de regulación de un índice sobre el diagrama.

La válvula 21 está alimentada por un sistema análogo representado en 28₁ y 29₁ pero que tiene además, sobre el aparato 29₁, un dispositivo de subordinación, a saber influenciado por la temperatura del pirómetro 23.

Este dispositivo comprende, por ejemplo, por una parte, un convertidor electriconeumático 30 apropiado para transformar la señal eléctrica proporcionada por el pirómetro en una señal neumática proporcional y, por otra parte, en el aparato receptor 29₁, un receptor auxiliar de presión 31 accionable a partir del convertidor 30 y apropiado para desplazar el punto de consigna, es decir la posición del índice sobre el aparato 29₁, de donde resulta la modificación del caudal impuesta a la válvula 21, bajo el efecto de la presión enviada en 26 por dicho aparato.

Se sobreentiende que la subordinación se podría efectuar con ayuda de cualesquiera otros medios.

Por razón de lo cual, cualquiera que sea el modo



de realización adoptado, se puede realizar el tratamiento del óxido de uranio con ácido fluorhídrico, no solamente en condiciones de rendimiento óptimo, utilizándose el HF prácticamente en proporción estequiométrica, cualesquiera
5 que sean las modificaciones en la naturaleza del óxido tratado, sino también de manera continua y automática, y sin necesitar ninguna recuperación de HF en exceso, de manera que los gases a la salida del horno de tratamiento (prácticamente vapor de agua) penetren directamente en el
10 horno reductor.

Tal como es evidente, y como resulta además ya de lo que antecede, el invento no se limita de ninguna manera a aquel de sus modos de aplicación ni a aquellos de los modos de realización de sus diversas partes, que
15 se han considerado más especialmente; por el contrario, abarca todas las variantes.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 12 de Enero de 1965, bajo el número 1620 (Sena), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vi-
20 gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

327670



siguientes:

5 1. - Una instalación para el tratamiento de óxido de uranio con gas o ácido fluorhídrico en un horno sustancialmente vertical recorrido en un sentido por el lecho de materias
10 que circulan de manera continua, especialmente de arriba a abajo, y por el ácido fluorhídrico que se desplaza en sentido inverso, con una temperatura, en el lado de entrada de las materias, llevada a valores del orden de 200 a 300° por unos medios de refrigeración, caracterizada por el hecho de que se
15 prevén medios pirométricos, influídos por las variaciones de dicha temperatura, para actuar, por un sistema de subordinación apropiado, sobre el caudal de ácido fluorhídrico introducido en el ciclo de trabajo.

15 2. - Una instalación según la reivindicación 1, que comprende un horno vertical principal de tratamiento y un horno horizontal extractor, caracterizada por el hecho de que la
20 instalación comprende dos entradas de ácido fluorhídrico por válvulas apropiadas, respectivamente en el horno extractor a la salida de las materias tratadas y en la base del horno vertical, y porque una de estas válvulas, especialmente la del
25 horno vertical, es influenciada por el sistema de subordinación mencionado.

25 3. - Una instalación según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada por el hecho de que el ácido fluorhídrico se distribuye sustancialmente a razón de 2/3 en el horno extractor
30 y 1/3 en el horno vertical.

30 4. - Una instalación según las reivindicaciones 1 y siguientes, caracterizada por el hecho de que el horno vertical es sustancialmente cilíndrico, pero su parte superior, en la que intervienen unos medios de refrigeración, es de forma



cónica, siendo su sección superior del orden de los $2/5$ de su sección inferior.

5
5.- Una instalación según la reivindicación 4, caracterizada por el hecho de que el horno vertical comprende tres zonas superpuestas, de alturas aproximadamente comparables, a saber, una zona inferior cilíndrica de temperatura intensa, una zona de temperatura moderada y una zona superior de temperatura del orden de 200° a 300° , por ejemplo, respectivamente, de 1,40 m., 1,40 m. y 1,70 m., con medios de refrigeración por
10 circulación de fluido en la última zona, adoptando las dos últimas zonas la forma de un cono de sección decreciente hacia arriba.

15 6.- Una instalación según la reivindicación 5, caracterizada por el hecho de que la zona intermedia está refrigerada por aire y de que la zona superior tiene dos camisas sucesivas recorridas por vapor circulante a presiones diferentes.

20 7.- Una instalación para el tratamiento de óxido de uranio con gas o ácido fluorhídrico en un horno sustancialmente vertical.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

VIA ASG. 1967

Madrid,

P. A.

Oficio de Enlace
P. A.

REVUE DE LA
CHIMIE NUCLEAIRE

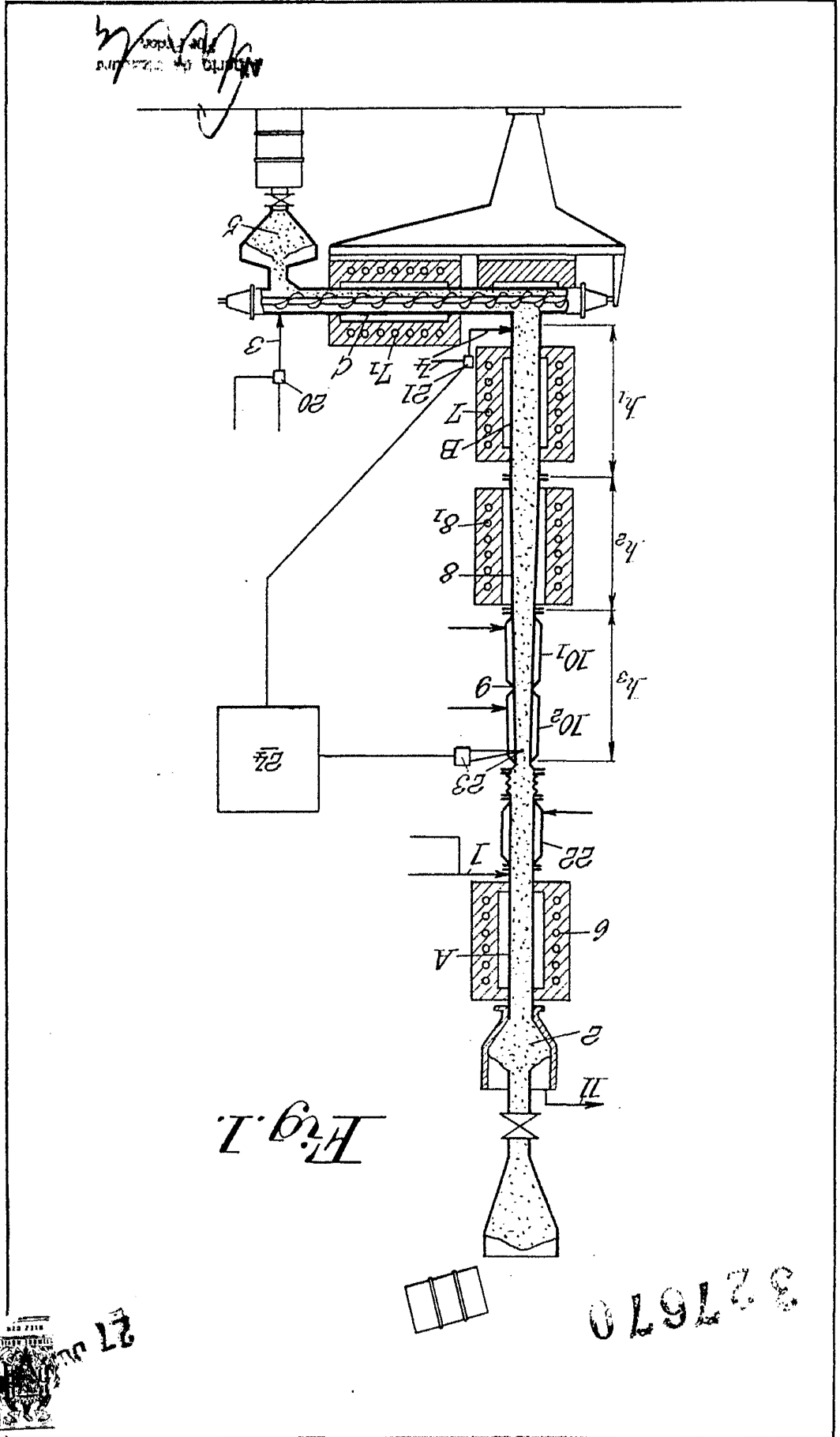
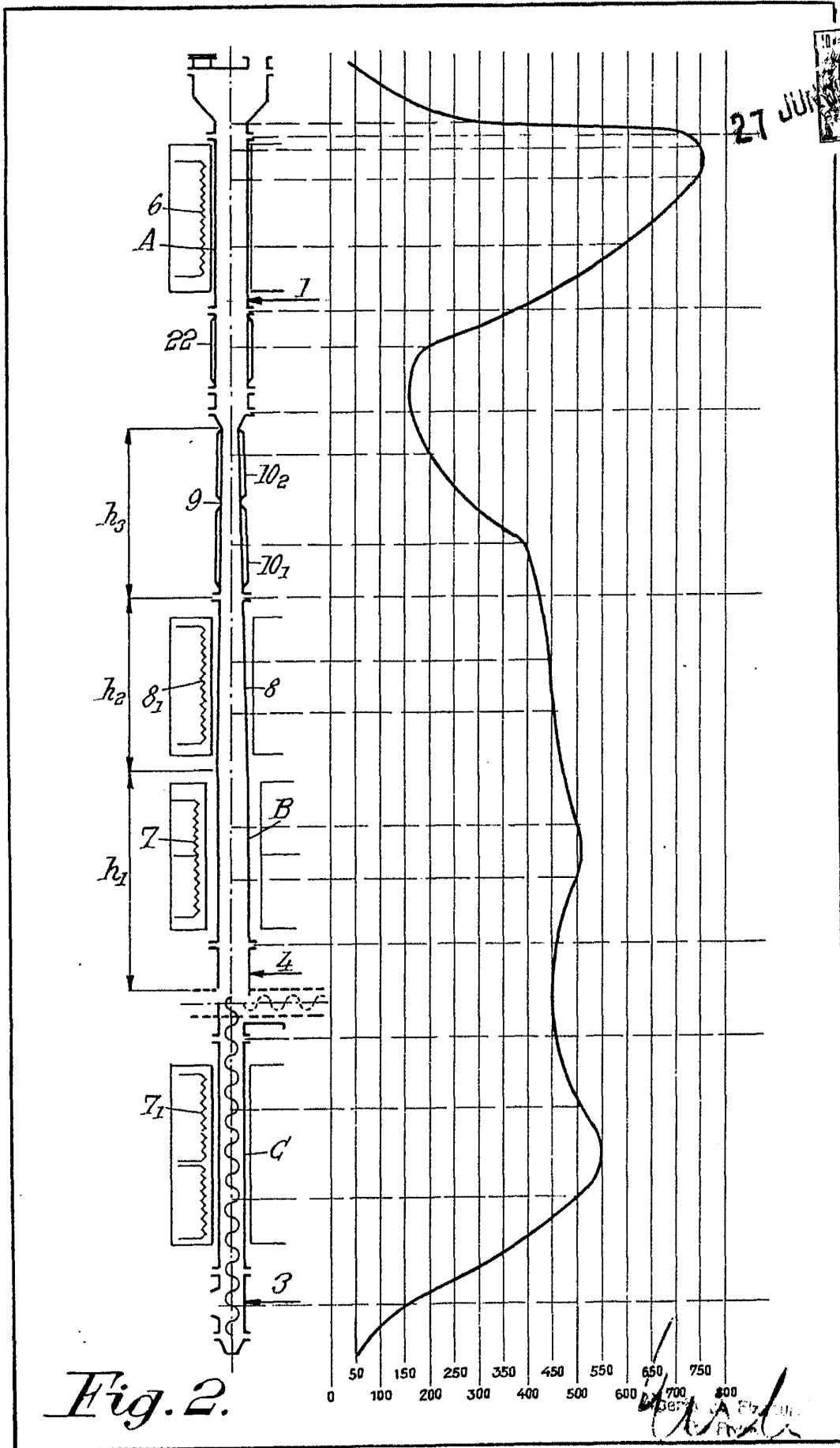
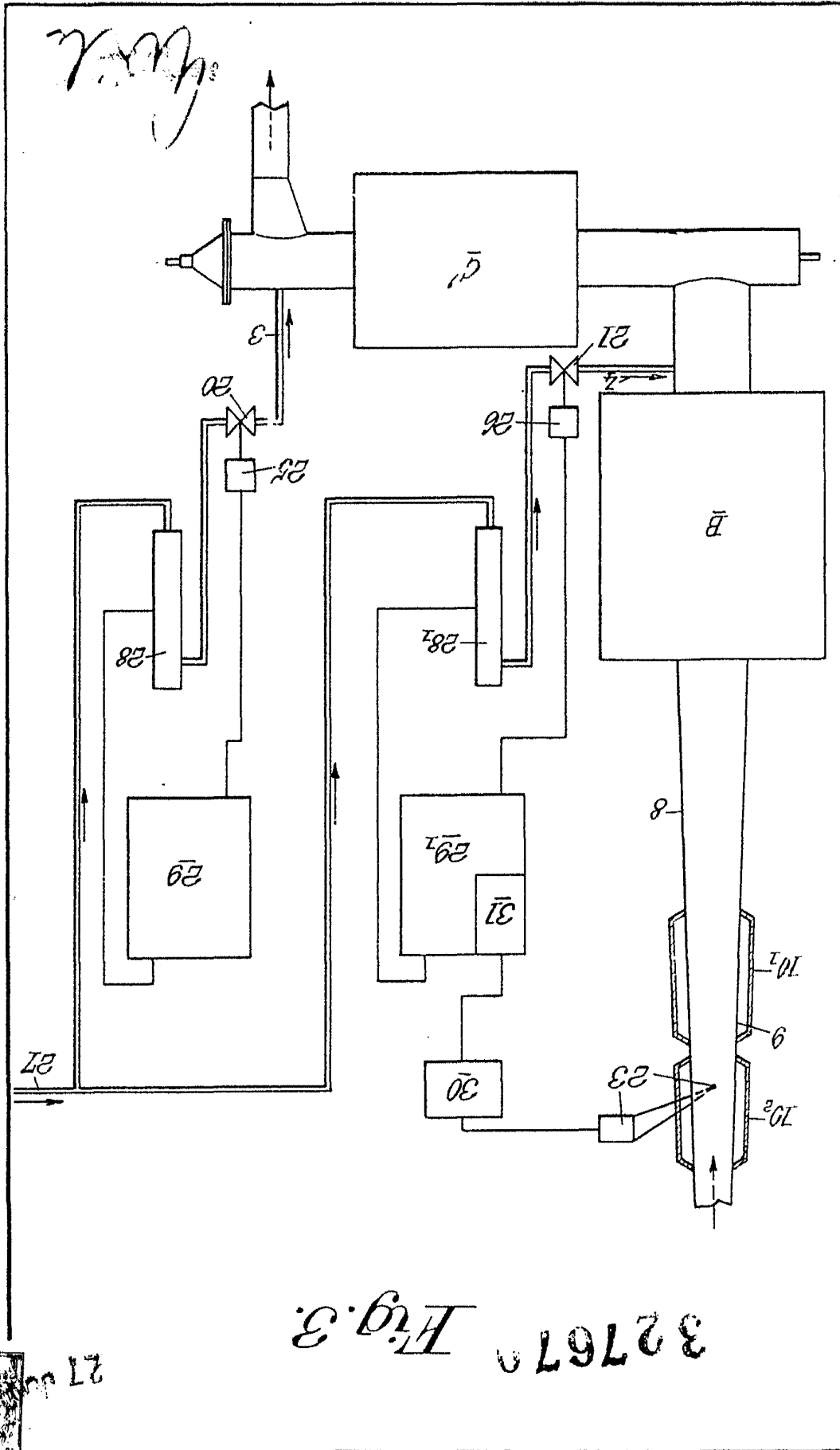


Fig. 1.

327670







Handwritten signature

Fig. 3. 32767

