

JL/pl-4121/66
G.E.A. - "D. 3342- C-
Purification du sodium"

2 FEB. 1967



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 24 de Diciembre de 1.966, con el nº 334.911

e n

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:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL SODIO ELECTRO
LITICO COMERCIAL "

5 La invención, que se debe a los trabajos del
Sr. Willy Graff, de la Société d'Electrochimie d'Ugine,
y del Sr. Louis Champeix, del Commissariat á l'Energie
Atomique, se refiere a los medios (o sea, a los procedi-
mientos y a los dispositivos), del tipo de los empleados
para la purificación del sodio comercial electrolítico,
es decir que permiten liberarle especialmente del cal-
cio en un grado tal que el sodio así tratado es adecuado



para su utilización en las instalaciones en las que tienen lugar reacciones nucleares.

5 La invención tiene por objeto, fundamentalmente, hacer que los medios citados respondan mejor que lo han hecho hasta ahora a las diversas exigencias de la práctica.

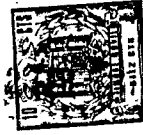
10 La invención consiste principalmente, dentro de los procedimientos del tipo aludido, en tratar el sodio por medio del peróxido de sodio, manteniendo una enérgica agitación y una temperatura de aproximadamente 150 a 300°C, y preferiblemente desde 200 a 300°C, y en separar después por filtración principalmente el óxido de calcio formado.

15 De todos modos, la invención se comprenderá perfectamente con la ayuda de la explicación complementaria que se da a continuación, así como del dibujo anexo, explicación y dibujo que se dan preferentemente, entendiéndose bien, sobre todo a modo de ilustración.

20 La figura única de este dibujo representa en corte esquemático un dispositivo del tipo aludido, dispuesto según la invención.

25 Antes de describir la invención detalladamente, se recordará que el sodio comercial, obtenido generalmente por electrólisis de mezclas binarias o ternarias que comprenden cloruro de calcio y, en algunos casos, cloruro de bario, contiene ordinariamente de 300 a 500 ppm de calcio, esencialmente en forma de metal, el cual, durante el empleo de este sodio como portador de calor en las instalaciones del tipo de las pilas atómicas u otras, actúa como desoxidante, es decir, da

30



lugar a la formación de cal, que puede provocar depósitos y obstrucciones en los circuitos.

5 La experiencia ha demostrado que el límite -
por debajo del cual ha de disminuirse el contenido en
calcio del sodio, para poder ser utilizado en las pilas
citadas, es de aproximadamente 10 ppm.

10 Se ha propuesto ya liberar al sodio comercial
electrolítico del calcio que contiene, oxidando el cal-
cio con ayuda de Na_2O ó de sosa a temperaturas compren-
didas entre 400 y 600°C.

15 No obstante, para la fabricación del sodio -
de pureza nuclear no se puede utilizar esta reacción -
de oxidación, ya que a las altas temperaturas se exi-
ge, y que de todos modos son poco económicas, es tal -
la corrosividad del sodio que las aleaciones que cons-
tituyen los aparatos de reacción no resisten su acción.

20 Ante estas dificultades, se ha propuesto oxi-
dar el calcio que queda en el sodio recurriendo a una
insuflación de una mezcla gaseosa compuesta de un gas -
inerte y de oxígeno, lo que ha permitido disminuir las
temperaturas de reacción a menos de 300°C, pero ha hecho
surgir dificultades considerables desde el punto de vis-
ta de la puesta en práctica, a causa de la complejidad
del equipo indispensable para asegurar, no solo un buen
25 contacto metal-gas, sino también para permitir un reci-
clo de mezcla gaseosa, con análisis continuo y aporta-
ción de oxígeno, consumiendo este procedimiento canti-
dades muy importantes de gas.

30 Además, han surgido grandes dificultades por
el hecho de las obstrucciones frecuentes de los disposi-

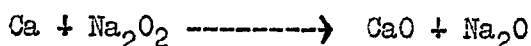
tivos de insuflado.



Para evitar estos inconvenientes, y según la invención, se trata el sodio que ha de purificarse con peróxido de sodio, bajo agitación enérgica y a una temperatura comprendida entre aproximadamente 150 y 300°C, y preferiblemente entre 200 y 300°C, separándose a continuación por filtración el óxido de calcio formado.

Según una realización ventajosa de la invención, se calienta en primer lugar el sodio a aproximadamente 110-120°C, y después se añade al sodio fundido, bajo agitación, el peróxido, de una sola vez o por fracciones, antes de llevar la temperatura de la mezcla, agitada enérgicamente (a causa del pequeño contenido de calcio) hasta aproximadamente 200-300°C, temperatura a la que se le mantiene durante un período de tiempo suficientemente largo para que la acción del peróxido sobre el calcio sea tan completa como sea posible, llevándose después la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 110°C, y filtrándose finalmente para eliminar el óxido de calcio formado.

En lo referente, en primer lugar, a la cantidad de peróxido, se han obtenido buenos resultados empleando de 8 a 10 veces, y hasta 20 veces, la cantidad estequiométrica de peróxido que se deduce de la reacción:

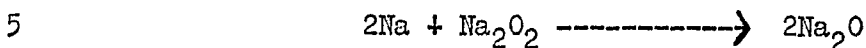


exceso que, aunque por otro lado no es necesario desde el punto de vista de la reacción de oxidación propiamente dicha, se impone en razón de la dispersión del peróxido en el sodio fundido, es decir del contacto sólido-



líquido, dado el bajo contenido de calcio del sodio, incluso el comercial.

El exceso de peróxido lleva a la reacción secundaria siguiente:



causando el monóxido formado un efecto favorable en el momento de la filtración final.

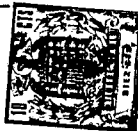
10 En lo que respecta a continuación a la calidad del peróxido empleado, se puede recurrir al peróxido de sodio comercial, por ejemplo el que se presenta en forma de un producto granulado que atraviesa un tamiz de 0,50 mm., o incluso de 0,25 mm., y con un contenido de 97% de Na_2O_2 .

15 Merced a un cierto número de ensayos preliminares, cuyas condiciones experimentales y cuyos resultados se dan conjuntamente en la Tabla I siguiente, se ha podido deducir particularmente que, para las condiciones de filtración dadas, el grado de depuración es tanto -
20 más elevado cuanto más enérgica es la agitación, y, en líneas generales, que seleccionando cuidadosamente las diferentes condiciones experimentales, se puede llegar al umbral límite de 10 ppm. de calcio dado anteriormente, e incluso se puede llegar a un valor inferior.

TABLA I

Cantidad de sodio (kg)	Duración de la operación en horas		Velocidad de agitación (rpm)	Peróxido de sodio Peso Mg total de (g) adiciones	Temperatura		Calcio (ppm)		
	Subida de temperatura	Reacción propia-mente			Introducción de Na_2O_2	Reacción Filtreación	Na bruto	Na purificado	
1,96	1 h.	2 h.	300	13,6	6	250	250	422	19
2,04	1	2	5.500	16,5	4	250	250	422	13
2,89	1	1/2	5.500	24	1	250	250	422	63
2,89	1	1	5.500	24	1	250	250	422	24
2,89	1	2	5.500	24	1	250	250	422	23
2,18	1	2	5.600	18,5	1	150	300	432	10
2,04	2	2	7.900	17	1	150	300	432	7





Dicho esto, para preparar un dispositivo adecuado para poner en práctica el procedimiento citado, se dispone de modo que comprenda, según la invención, por un lado un recipiente o cámara A de reacción provisto -
5 de medios de agitación, medios de regulación de la temperatura y medios de control, y por otra parte una unidad B de filtración.

Según la realización ventajosa representada esquemáticamente en la figura única, el recipiente A de
10 reacción citado se dispone en forma generalmente cilíndrica, por ejemplo en acero inoxidable o similar, y se le coloca parcialmente en el interior de un soporte en forma de camisa 2, de acero ordinario por ejemplo, y -
que lleva los medios citados de regulación de la temperatura, o sea medios de calefacción y medios de enfria
15 miento del recipiente. En la parte superior del recipiente A, parte que forma un saliente en la parte exterior del soporte 2, pueden estar provistos los medios de control citados, así como un mecanismo de accionamiento -
20 para los medios de agitación a que se ha aludido.

Con respecto a estos medios de agitación en primer lugar, pueden estar constituidos, como se ve en el dibujo, por un conjunto de dos hélices 3 y 4 asentadas sobre un mismo eje vertical 5, que está accionado
25 por el eje de salida 6 del mecanismo de accionamiento citado, pudiendo estar constituido éste por un motor 7 adecuado para accionar el eje 5 a diferentes velocidades, comprendidas, por ejemplo, entre 1500 y 6000 revoluciones por minuto.

30 El motor 7 puede estar colocado sobre una pla



taforma 8, que lleva un orificio de paso, que no se muestra en el dibujo, para el eje 6, y que está fijado sobre un reborde anular 9 que delimita una abertura cilíndrica 10 colocada según el eje de simetría, estando el eje 5
5 colocado según dicho eje de simetría.

Para completar la acción de los citados medios de agitación del recipiente A, en la presente realización se ha recurrido a un conjunto de varias paletas verticales 11, en número de cuatro por ejemplo, fijadas a
10 la pared interior del recipiente A según las generatrices de este último, actuando conjuntamente las paletas citadas con las hélices 3 y 4 para mejorar el efecto de agitación.

En lo que se refiere ahora a los medios de control citados, están constituidos esencialmente por indicadores o calibradores de nivel 12 y por un termómetro 13, pudiendo estar constituidos los indicadores de nivel citados, por ejemplo, por electrodos aislados, o un medio
15 similar, colocados a diferentes alturas, que emiten una señal eléctrica cuando el nivel del medio en el interior del recipiente de reacción va alcanzando respectivamente a cada uno de ellos.
20

Para introducir en el interior del recipiente A el sodio que ha de purificarse, así como el peróxido y el gas que ha de situarse sobre la mezcla de reacción
25 (y que obligatoriamente ha de ser inerte en las condiciones de reacción), pueden estar previstas tuberías de admisión 14, 15 y 16, conectadas, respectivamente, a una fuente de sodio fundido, a una fuente de peróxido y a
30 una fuente de gas inerte (nitrógeno, helio o argón).



Para constituir la fuente de sodio fundido se puede recurrir a un depósito 17, de acero ordinario por ejemplo, conectado a la tubería 14 por una conducción 18 en la que está prevista una válvula 19 (estando previstos medios para asegurar el calentamiento de la canalización 18 y de la válvula 19, con el fin de evitar cualquier obstrucción por solidificación del sodio), pudiéndose llevar a cabo el transporte o transferencia del sodio desde el depósito 17 al recipiente A de cualquier manera adecuada, ya sea, por ejemplo, colocando el depósito 17 a un nivel superior al del recipiente (como se muestra en la figura), ya sea estableciendo presiones diferentes en el interior del depósito y en el interior del recipiente, o bien recurriendo a un mecanismo de bombeo, entendiéndose que, además, está previstos medios para llevar a cabo la fusión del sodio en el interior del depósito 17, ó para mantener en el mismo al sodio en estado fundido. El depósito 17 comprende, además, una válvula de descarga 20.

Por lo que se refiere a la fuente de peróxido, puede estar constituida por un depósito 21 en forma de tolva, que puede comprender un mecanismo 21a (válvula o distribuidor), para permitir el paso del peróxido al interior del recipiente A, ya de una sóla vez, ya en varias fracciones sucesivas.

Finalmente, la fuente de gas puede estar constituida por un depósito de gas inerte (nitrógeno, argón desecado ó helio) puesto a presión (no representado en el dibujo) conectado por una válvula 22 a la tubería 16 citada, y que comunica con la atmósfera por medio de una



válvula 23.

5 Para colocar el recipiente A en el interior del soporte 2 se apoya aquél, en la presente realización, sobre un reborde horizontal anular superior 24 que se encuentra en el soporte 2, y sobre el que se apoya el recipiente citado por medio de un collarín circular 25.

10 Los medios de calentamiento que se encuentran en el soporte 2 en forma de camisa pueden estar constituidos por un conjunto de quemadores 26, conectados por una conducción 27 a una fuente de gas combustible que no está representada, mientras que los citados medios de enfriamiento pueden estar constituidos por un ventilador 28 que se comunica con el interior del soporte citado por una conducción 29.

15 Explicado ésto, se conecta, según la invención, el recipiente A de reacción así constituido a una unidad de filtración indicada globalmente por B, y que comprende esencialmente un dispositivo de filtración previa para la filtración grosera, y un filtro para la
20 filtración fina (que no están representados), estando colocada esta unidad B sobre una conducción 30 que conecta el recipiente A con un depósito 51 destinado a recoger el sodio purificado, comunicando dicha conducción 30 con el interior del recipiente A por medio de una válvula
25 la 52.

30 Están previstos medios de calentamiento, no representados, para calentar la válvula 52, la conducción 30 y la unidad B de filtración durante el transporte del sodio al depósito 51, con el fin de evitar cualquier obstrucción por solidificación del sodio.



En ciertos casos, puede ser necesario tomar muestras de la mezcla contenida en el interior del recipiente A, y con este fin puede estar previsto sobre este último un dispositivo de toma de muestra, indicado globalmente por 58, estando este dispositivo, que comunica con el interior del recipiente por una conducción 59, constituido esencialmente, como la unidad B de filtración citada, por una unidad de filtración previa 60 para la filtración gruesa y un filtro 61 para la filtración fina, estando previsto un recipiente colector 62 para recoger el sodio filtrado.

La citada conducción 59 comunica con la unidad de filtración previa, el filtro y el recipiente colector por medio de una válvula 63, estando dispuesta una entrada 64 de nitrógeno a presión para purgar la válvula 63 y la conducción 59 antes de cada toma de muestra, ya que el sodio retenido en dicha conducción puede no ser compatible con el peróxido.

A continuación de lo cual se instala un dispositivo adecuado para eliminar del sodio comercial electrolítico, destinado a usos nucleares, el calcio que puede contener, dispositivo cuyas características quedan suficientemente destacadas de lo anterior para que sea necesario insistir en ello, y cuyo funcionamiento es el siguiente:

Una vez lleno el depósito 17 de sodio, cuya temperatura se eleva hasta aproximadamente 110-120°C, y lleno el recipiente A, cuya temperatura interior es igualmente próxima a 110-120°C, de una atmósfera de nitrógeno, se asegura, por apertura de la válvula 19, el



transporte del sodio fundido al interior del recipiente A, controlándose el nivel del sodio fundido con ayuda de los indicadores 12. Desde este momento y durante toda la duración del llenado se ponen en funcionamiento -
5 los medios de agitación, para evitar puntos fríos. Después se introduce el peróxido contenido en el depósito 21, y después, con ayuda del dispositivo de calentamiento 26, se eleva la temperatura del sodio contenido en el recipiente hasta aproximadamente 200-300°C. Se mantienen la agitación y la temperatura de 200 a 300°C -
10 durante un tiempo de aproximadamente 1 a 2 horas; después se enfría el sodio fundido hasta aproximadamente 110°C por medio de una corriente de aire creada por el ventilador 28, y finalmente, una vez elevada la temperatura de la válvula 52, la de la conducción 30 y la de la unidad B de filtración hasta un valor que excluye -
15 toda posibilidad de solidificación del sodio, se abre la válvula 52 citada y se lleva el sodio tratado al depósito 51, haciéndolo pasar por la unidad B de filtración.
20

La descarga o vaciado del recipiente A, así como su llenado, pueden ser seguidos merced a los indicadores 12 antes citados.

Por medio de un conjunto como el que se acaba de describir, y que comprende un recipiente A de una -
25 capacidad de 250 kg., se ha llevado a cabo un cierto número de ensayos, cuyas condiciones experimentales y cuyos resultados se indican en la Tabla 2 siguiente.

TABLA II

Nº del ensayo	Sodio (kg)	Duración de la reacción (min)	Velocidad de agitación (rpm)	Temperatura de Reacción	Filt. tracción	Análisis de Na purificado Ppm de Ca	ppm de Ba
1	250	60	1.500	300	110	< 10	< 10
2	250	60	1.500	250	110	< 10	< 10
3	250	120	1.500	250	110	< 10	< 10
4	250	90	1.500	200	110	< 10	< 10
5	250	60	1.500	200	110	< 10	< 10
6	250	60	1.500	200	170	12	< 10
7	250	60	1.500	200	110	< 10	< 10
8	250	180	1.500	200	110	< 10	< 10
9	250	30	1.500	200	110	10	< 10
10	250	60	1.500	200	110	< 10	< 10





El estudio de esta Tabla permite comprobar que, por medio del procedimiento y del dispositivo según la invención, se puede disminuir el contenido de calcio del sodio comercial electrolítico hasta un valor inferior a 10 ppm. Los análisis de precisión demuestran que este contenido de calcio es del orden de 2 a 7 ppm. y, a veces, aún menor.

De esta Tabla se deduce además, y es ésta una de las ventajas importantes de la invención, que los medios que se acaban de describir tienen por efecto igualmente hacer disminuir a menos de 10 ppm. el contenido de bario del sodio tratado, cuando éste ha sido preparado por electrólisis de una mezcla ternaria compuesta de cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de bario.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 30 de Diciembre de 1.965, bajo el número P.V. 44.383, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente 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 siguientes:

- 1.- Un procedimiento para la purificación de -



sodio electrolítico comercial, caracterizado por el hecho de que el sodio que ha de ser purificado es tratado con peróxido de sodio bajo agitación enérgica y a una temperatura comprendida entre aproximadamente 150 y 300°C, y preferiblemente entre 200 y 300°C, separándose después por filtración el óxido de calcio formado.

2.- Un procedimiento para la purificación de sodio electrolítico comercial según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el peróxido se introduce, bajo agitación, en el sodio a 110-120°C, después se lleva la temperatura de la mezcla agitada enérgicamente hasta aproximadamente 200-300°C, y se mantiene a este valor durante un tiempo suficientemente largo para que la acción del peróxido sobre el calcio sea tan completa como sea posible, llevándose después la mezcla a una temperatura de aproximadamente 110°C, y siendo filtrada finalmente.

3.- Un procedimiento para la purificación de sodio electrolítico comercial según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de peróxido utilizada es de aproximadamente 8 a 10 veces, y hasta 20 veces, la cantidad estequiométrica que se deduce de la reacción de oxidación del calcio.

4.- Un procedimiento para la purificación de sodio electrolítico comercial según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el peróxido de sodio se utiliza en forma de material granulado que atraviesa un tamiz de 0,50 mm. o 0,25 mm.

5.- Procedimiento para la purificación del sodio electrolítico comercial.

Ta₁ y como se ha descrito en la Memoria que an-

16



tecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

5

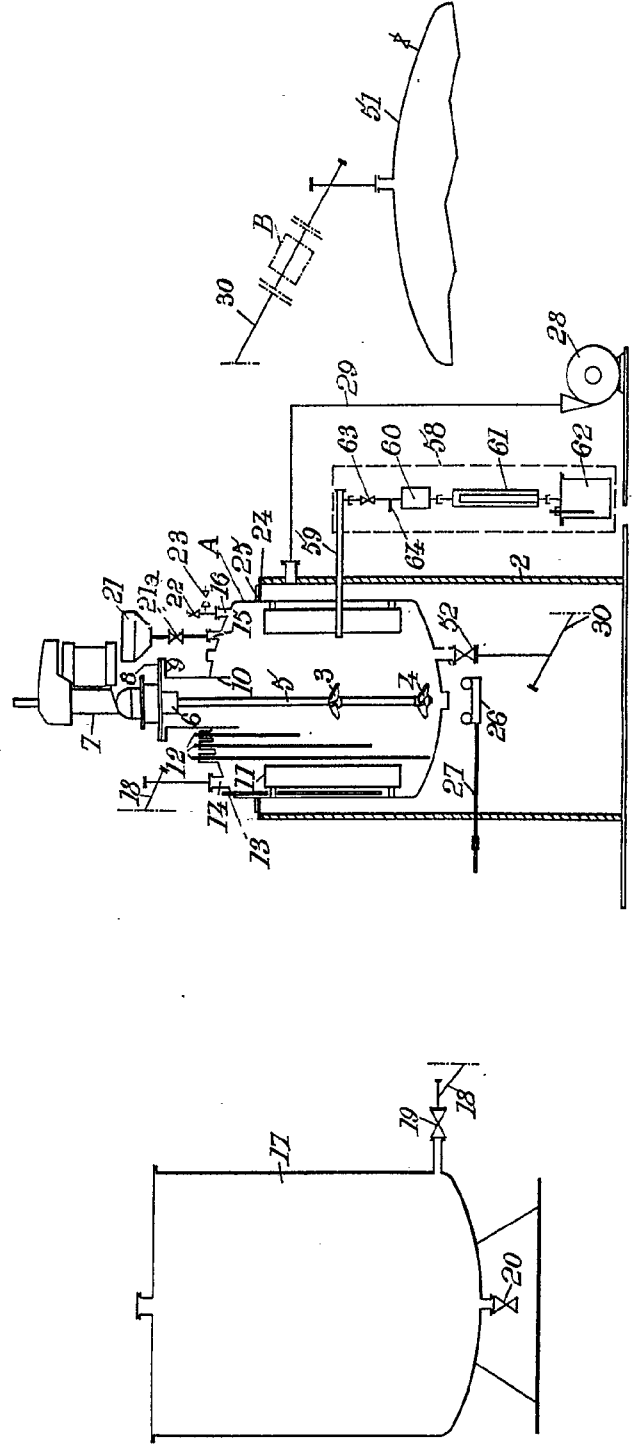
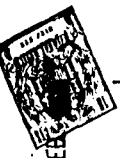
Madrid,

16 OCT. 1964

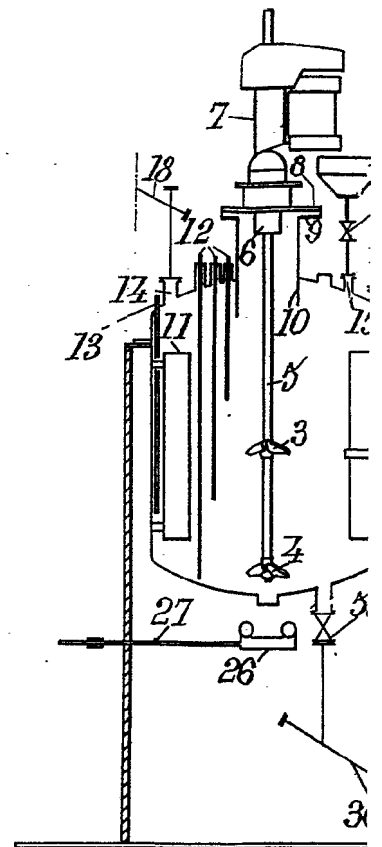
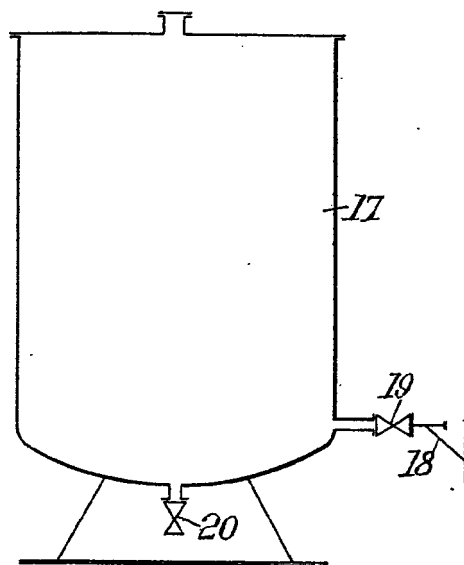
P.A.

Alfonso de Espinosa

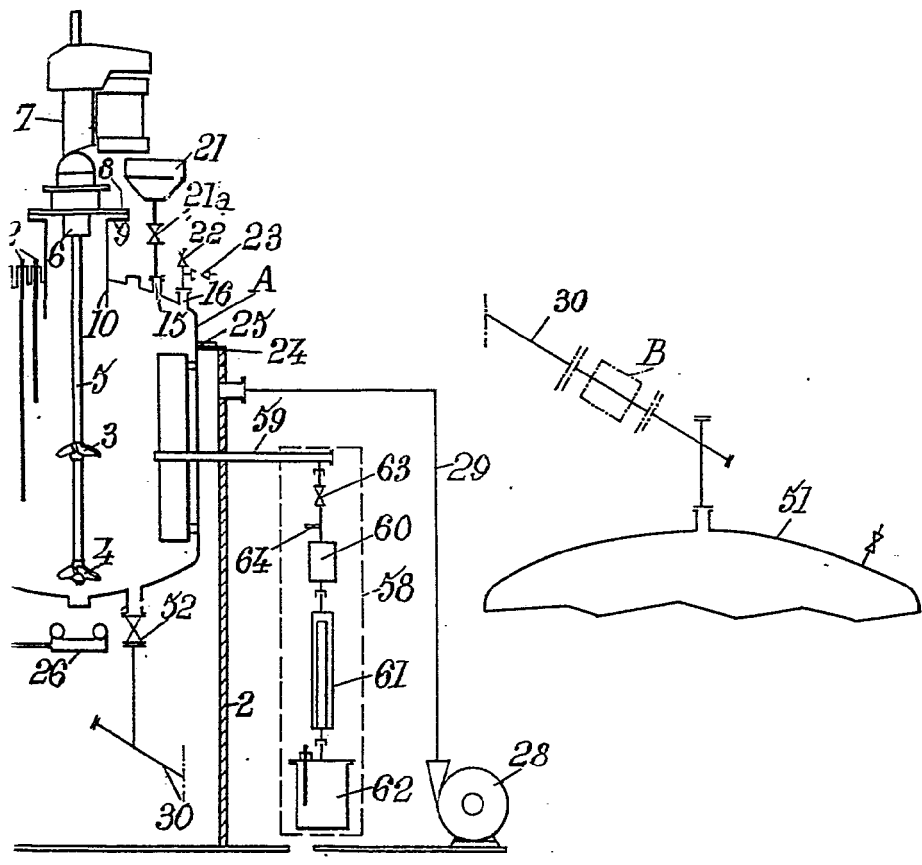
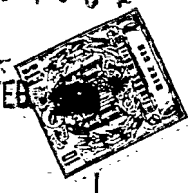
[Handwritten signature]



Anta



2 FEB 1950



Carte
J. E. ZABALA
PARIS