

347.831

*J. J. J.* <sup>B<sup>a</sup></sup>  
P. 36.786

B.2137.3 JF/MD

CONCEDIDA

**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / de nacionalidad francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE REDUCCION SELECTIVA DEL HEXAFLUORURO DE PLUTONIO PuF<sub>6</sub>, CONTENIDO EN UNA MEZCLA DE HEXAFLUORUROS" ( Clase Internacional CO ).  
lg

22.1.69

-1-

BAD ORIGINAL

La presente invención debida al Sr. Georges Manevy tiene por objeto un procedimiento de reducción selectiva del hexafluoruro de plutonio  $\text{PuF}_6$  a tetrafluoruro de plutonio  $\text{PuF}_4$  y un dispositivo de puesta en práctica de dicho procedimiento o de un procedimiento similar.

Una aplicación importante - aunque no exclusiva - del procedimiento reside en la recuperación de plutonio a partir de los combustibles nucleares irradiados.

Por otra parte, el tetrafluoruro de plutonio constituye un producto intermedio en la preparación del plutonio metal y la reducción del tetrafluoruro en plutonio metal se efectúa tanto mejor en la medida en que el tetrafluoruro utilizado es más puro y presenta una densidad más elevada.

El procedimiento más corrientemente aplicado en la actualidad en el curso del nuevo tratamiento de los combustibles para recuperar las materias fisibles (uranio plutonio) y separarlas de los productos de fisión a escala industrial, consiste en una extracción en solución por fosfato de tributilo (F.T.B.) por aminas terciarias de cadena larga tales como la trilaurilamina, o por intercambio de iones.

Se han propuesto igualmente técnicas que operan por vía seca, que se dirigen a atenuar ciertos inconvenientes de los procedimientos por vía acuosa (particularmente importancia de los volúmenes líquidos, riesgos de estado crítico y de radiólisis de los disolventes, abundancia de productos de salida.) En particular, el procedimiento por volatilización de fluoruros aprovecha la

diferencia de volatilidad existente entre los fluoruros de productos de fisión, por una parte, y la, mucho más importante, de los fluoruros de uranio y de plutonio, por otra parte: la separación de los fluoruros de uranio y de plutonio se efectúa entonces:

5

- ya sea a partir de la fase de su producción, utilizando un agente fluorante selectivo (trifluoruro de cloro o pentafluoruro de bromo en general) que permite no volatilizar más que el uranio en forma de hexafluoruro.

10

- ya sea a partir de la mezcla de los dos hexafluoruros, preparada por acción directa del flúor sobre el combustible irradiado; toda una serie de procedimientos pueden ser puestos en práctica para hacer esto, utilizando un proceso físico-químico (termodescomposición selectiva del hexafluoruro de plutonio sobre lana de níquel por ejemplo), un proceso físico (rectificación de la mezcla licuada), o finalmente un proceso puramente químico utilizando un reductor selectivo del hexafluoruro de plutonio.

15

20

Todos estos procedimientos por vía seca presentan inconvenientes: los que utilizan un agente fluorante selectivo, muy seductores en principio, utilizan reactivos peligrosos y difíciles de manipular (trifluoruro de cloro por ejemplo), que es además necesario separar seguidamente del hexafluoruro de uranio volatilizado. La rectificación de la mezcla de los hexafluoruros permite en principio una descontaminación completa: de hecho, la inestabilidad del hexafluoruro de plutonio hace difícil su utilización. La termodescomposición selectiva, que cor

25

30

tituye un procedimiento de separación uranio-plutonio eficaz, hace desgraciadamente incómoda la recuperación del tetrafluoruro de plutonio sólido, pues este último está dispersado en el seno de un relleno de níquel, a su vez muy dividido. En fin, en el estado actual de conocimientos, parece que sólo el tetrafluoruro de azufre o ciertos cuerpos orgánicos clorofluorados (freones 11 y 12 son utilizables como reductores selectivos del hexafluoruro de plutonio. Ahora bien, el tetrafluoruro de azufre es un reactivo costoso y de un empleo incómodo, pues hace necesario operar en medio líquido agitado. Su empleo parece más reservado a fines analíticos. Los freones son reactivos más industriales pero son sensibles a los efectos térmico y radiquímico y su eficacia y su selectividad frente a los diversos fluoruros no están por lo demás completamente confirmadas por el momento.

La presente invención tiende a proponer un procedimiento de reducción selectiva del hexafluoruro de plutonio que palia o al menos atenúa los inconvenientes de los procedimientos anteriores, especialmente porque utiliza un reactivo eficaz, selectivo, de manipulación cómoda, fácilmente eliminado de las materias fisibles que arrastra.

Con este fin, la invención propone un procedimiento de reducción selectiva de hexafluoruro de plutonio a tetrafluoruro, caracterizado porque comprende la puesta en contacto de la mezcla de hexafluoruros y de anhídrido carbónico  $CO_2$  a una temperatura comprendida entre  $150\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$  y, de preferencia, bajo una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 4 bar durante un tiem-

L.67

po suficiente para provocar la reducción sensiblemente completa del hexafluoruro de plutonio.

5 La expresión "mezcla de hexafluoruros" utilizadas para simplificar la terminología en el conjunto de la presente patente, deben ser interpretadas como designando no solamente las mezclas de hexafluoruros de actínidos, sino también las mezclas que incluyen además de estos hexafluoruros fluoruros volátiles, especialmente de productos de fisión (pentafluoruro de niobio por ejemplo),  
10 y productos de fisión gaseosos.

En un modo de puesta en práctica preferido de la invención, la relación molar entre el anhídrido carbónico y la mezcla de hexafluoruros está comprendida entre 5 y 20; para una relación de 20, tomada a título de  
15 ejemplo, la duración necesaria para la reducción total del hexafluoruro de plutonio es inferior a un minuto.

La invención tiene igualmente por objeto un dispositivo de puesta en práctica del procedimiento, caracterizado especialmente porque comprende un reactor  
20 tubular vertical, medios para inyectar la mezcla de hexafluoruros y el anhídrido carbónico en la base del reactor, un conducto que une la parte alta del reactor a un condensador mantenido a una temperatura inferior a los puntos de licuefacción de los componentes de la mezcla  
25 distintos del hexafluoruro de plutonio, y una válvula de extracción del tetrafluoruro de plutonio en la base del reactor.

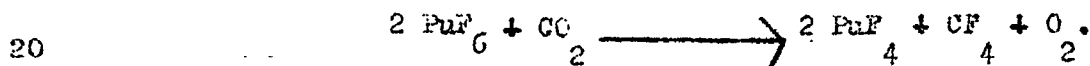
La invención consiste igualmente en otras disposiciones, ventajosamente utilizables en unión con los  
30 precedentes, pero que pueden serlo independientemente.

Estas disposiciones aparecerán mejor por la lectura de la descripción que sigue de modos de puesta en práctica de la invención, dados a título de ejemplos no limitativos. La descripción se refiere a los dibujos que la acompañan en los cuales:

La figura 1 muestra muy esquemáticamente un dispositivo de puesta en práctica continua del procedimiento según la invención.

La figura 2, similar a la figura 1, muestra un dispositivo de puesta en práctica de la invención en forma de procedimiento discontinuo.

En los dos casos (puesta en práctica continua o discontinua) la reacción global de reducción, que no tiene en cuenta más que la marcha general del fenómeno y no los estados transitorios en el curso de los cuales se forma una pequeña cantidad de fluoruro de carbonilo  $\text{COF}_2$ , responde a la fórmula:



En las condiciones de temperatura y de presión indicadas antes, no son reducidos ni el hexafluoruro de uranio, ni la mayor parte de los fluoruros volátiles de productos de fisión (pentafluoruros de niobio y de rutenio especialmente).

El procedimiento "continuo" será descrito primero: consiste esencialmente en inyectar de manera continua la mezcla de hexafluoruros y el anhídrido carbónico, mantenidos a una temperatura inferior a 150°C, en la ba-

se de un espacio de reacción mantenido a una temperatura comprendida entre 150 y 500°C y en extraer el tetrafluoruro de plutonio en la base del espacio, escapándose la mezcla residual por la parte superior de dicho espacio.

5 El dispositivo representado en la figura 1 está destinado a poner en práctica este procedimiento. Comprende un reactor tubular 4 de eje vertical, de diámetro suficientemente pequeño para evitar todo riesgo de estado crítico y de longitud suficiente para asegurar el tiempo de contacto mínimo requerido para efectuar la reducción completa de PuF<sub>6</sub> en las condiciones de temperatura, de presión y de caudal elegidas y para suministrar tetrafluoruro de plutonio que presenta un contenido de contaminantes que no sobrepasa un valor determinado.

15 Este reactor, pulido interiormente, de material inatacable por los fluoruros (ventajosamente de "monel" o de níquel) está provisto en la base de su pared lateral de un dispositivo de inyección de la mezcla de hexafluoruros, constituido por ejemplo por una bomba de inyección clásica 6 alimentada a una ligera presión por un tubo 8 de alimentación de gas carbónico y un tubo 10 de alimentación de la mezcla de hexafluoruros, provistas una y otra de una válvula de regulación y de una válvula anti-retorno.

25 La base del reactor, de forma troncocónica, está provista de una válvula de extracción de tetrafluoruro de plutonio reducido.

30 Unos órganos de calentamiento, esquematizados en forma de una camisa 14 y mandados por un sistema de regulación no representado, permiten mantener la tempe-

ratura en el espacio de reacción 16, delimitado por el reactor, a un valor determinado, comprendido entre 150°C y 500°C. La parte alta del del reactor está unida a un conducto 18 de evacuación de la mezcla constituida por los productos no reducidos, el anhídrido carbónico en exceso, el oxígeno y el tetrafluoruro de carbono proveniente de la reacción. La entrada de este conducto 18 está prevista de uno o varios filtros 20 de níquel sinterizado destinados a detener las partículas sólidas de tetrafluoruro de plutonio que serían arrastradas por la corriente gaseosa. Un sistema de desobstrucción no representado está evidentemente previsto para limpiar periódicamente los filtros así como aberturas obturables tales como 22 que permiten llegar a las paredes del reactor para limpiarlas.

El conducto 18 alimenta un condensador 24, mantenido por circulación de un refrigerante a una temperatura de - 80°C, en el cual son retenidos el hexafluoruro de uranio (no reducido en el reactor) y los productos de fisión: el condensado, recogido por un conducto de extracción 26, está constituido por productos no reducidos ( $UF_6$ ,  $PaF_5$ ,  $NbF_5$  .....) en forma sólida. Su extracción es discontinua. Los gases residuales no condensados se escapan hacia un circuito de ventilación que aspira los productos de la reacción a partir del espacio 16.

La puesta en práctica de este dispositivo surge de la descripción que precede: el hexafluoruro de plutonio contenido en la mezcla inyectada en la parte baja del reactor 4 y aspirado en la parte alta, sufre la reacción de reducción. El tetrafluoruro de plutonio es perió-

M.D.  
12.67

dicamente extraído por la válvula 12. El hexafluoruro de uranio arrastrado por la corriente gaseosa, así como productos de fisión fluorados, son detenidos por el condensador 24, mientras que los productos de reacción distintos del tetrafluoruro de plutonio (anhídrido en exceso tetrafluoruro de carbono, oxígeno, etc.) son arrastrados hacia el sistema de ventilación. La destilación del condensado permite separar el hexafluoruro de uranio de los productos de fisión volátiles que lo contaminan.

El dispositivo de puesta en práctica discontinuo mostrado en la figura 2 es aproximado al dispositivo de la figura 1, pero lleva, en lugar de un reactor de circulación continua, un autoclave 4' cuyo volumen depende de la cantidad a tratar por operación.

Este autoclave, mantenido a la temperatura de reducción elegida, es puesto bajo vacío por una instalación 28; y después llenado de los vapores de la mezcla de hexafluoruros a tratar admitidos por una tubuladura 10'. Se inyecta a continuación el anhídrido carbónico a partir de una tubuladura 8' para obtener una presión total correspondiente al exceso de CO<sub>2</sub> que se ha fijado previamente.

Cuando ha transcurrido el tiempo de reducción, se extrae la mezcla gaseosa residual por expansión y bombeo a través de una cámara de filtración 30 aneja, equipada igualmente con filtros 20' de níquel sinterizado y con un sistema de desobstrucción. Se extrae a continuación en la base del autoclave, por una válvula 12', el tetrafluoruro de plutonio reducido. En este caso también la mezcla gaseosa salida del reactor atraviesa un conden-

sador 24' mantenido a  $-80^{\circ}\text{C}$ , donde se retiene el hexafluoruro de uranio no reducido, así como los fluoruros volátiles de productos de fisión que lo contaminan.

5 La duración mínima de mantenimiento en las condiciones de reacción depende de numerosos factores, unos fijados por la naturaleza de la mezcla (concentración en  $\text{PuF}_6$  especialmente), otros ajustables (temperatura, contenido de  $\text{CO}_2$ , presión . . . .). Prácticamente, es preferible no descender por debajo de una duración de 1 min.

10 La duración debe ser evidentemente limitada para evitar una reducción apreciable del hexafluoruro de uranio; de hecho la duración se elegirá siempre por razones económicas muy por debajo de este máximo, que, en las condiciones habituales de puesta en práctica, sería del orden de la hora.

15 Los resultados que permiten lograr la invención son puestos en evidencia por los dos ejemplos numerados siguientes: el primero corresponde a una experiencia hecha en laboratorio, el segundo a una puesta en práctica industrial del procedimiento:

20 1.- Una mezcla de tres gramos de hexafluoruros de uranio y de plutonio con 50% de hexafluoruro de plutonio fué reducida en un reactor de 250 ml de capacidad de "monel", a  $300^{\circ}\text{C}$ , por anhídrido carbónico a presión parcial tal que la presión absoluta total (fluoruros y anhídrido carbónico) fuese de 3 bar. La operación proporciónó, después de un minuto de contacto, un tetrafluoruro de plutonio de color rojo ladrillo, en renos de algunas decenas de micras de diámetro y arrojando 0,03 % solamente en peso de uranio.

30

147  
1.67

5 El hexafluoruro de uranio, extraído del reactivo a través de un filtro de níquel de porosidad de 50  $\mu$  y condensado en un separador a  $-80^{\circ}\text{C}$  para separarlo del exceso de reactivo, no arrojaba más que 0,01 % en peso de plutonio, lo que correspondía a un factor de descontaminación de plutonio del orden de  $10^4$ .

10 2.- La puesta en práctica industrial corresponde al nuevo tratamiento del núcleo de un reactor superregenerador cuyo combustible es un óxido mixto  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  con 15% de plutonio, a una capacidad de 2,500 kg. de combustible, o sea aproximadamente 7 moles, por hora.

Las condiciones de reducción a respetar para la mezcla proveniente de la fluoración del combustible son:

15	Relación molar	: $\frac{\text{CO}_2}{\text{UF}_6 + \text{PuF}_6} = 8$
	Temperatura	: $350^{\circ}\text{C}$
	Presión absoluta	: $4\text{kg}/\text{cm}^2$
20	Tiempo mínimo de permanencia de la mezcla en el reactor	: 1 min

lo que conduce a los caudales de admisión siguientes para una puesta en práctica en continuo:

25	$\text{CO}_2$	: 35 moles / hora
	$\text{UF}_6 + \text{PuF}_6$	: 7 moles / hora

Los reactivos (mezcla de hexafluoruros y  $\text{CO}_2$ ) pueden ser introducidos como se indica en la figura 1. Una variante consistente en saturar la corriente de  $\text{CO}_2$  en mez-

cla de  $UF_6 - PuF_6$  por paso por un evaporador que contie  
no la mezcla y mantenido a temperatura suficiente, y des  
pués en inyectar el  $CO_2$  saturado en el reactor.

5 Para tener un tiempo de permanencia superior a  
1 min, con un reactor de 10 cm de diámetro, se encuentra  
que la longitud debe ser superior a 114 cm; de hecho, se  
adopta 200 cm para tener un margen de seguridad suficiente.

10 En la base del reactor, se recogen 1,05 mol/hora,  
o sea 300 g/hora, de  $PuF_6$ . En la salida del condensador,  
se recogen 5,95 mol/hora es decir, 2094 g/h, de  $UF_6$   
que contienen menos de 0,01% en peso de plutonio; esta  
proporción corresponde a 0,06 % del plutonio utilizado.  
Aunque esta pérdida parece excesiva, el plutonio puede  
15 por otra parte ser en su mayor parte recuperado interpo  
niendo entre el reactor 16 y el condensador 24, una co  
lumna de termodescomposición (no representada).

Las ventajas económicas, química y tecnológica  
de la invención con relación a los procedimientos anterior  
res surgen de la descripción que precede: el anhídrido  
20 carbónico es un reactivo barato obtenido fácilmente a un  
grado de pureza suficiente, fácilmente almacenable. Pre  
senta en el más alto grado la selectividad y la eficacia  
necesarios para la reducción casi completa del hexaflu  
ruro de plutonio sin acción simultánea sobre los otros  
25 fluoruros. Es muy estable a la temperatura y a las irra  
diaciones. Su manipulación no presenta ningún problema ya  
que no es tóxico. Se separa fácilmente de los fluoruros  
no reducidos por medio de un simple bombeo a  $-80^\circ C$ . El  
hecho de que conduzca durante la reducción a productos de  
30 reacción gaseosos de bajo punto de ebullición ( $CF_4$ , oxígeno  
4

fluoruro de carbonilo) hace las operaciones de recupera-  
ción del hexafluoruro de uranio particularmente cómodas.  
El hecho de operar en fase homogénea y en ausencia de  
rellenos hace la recuperación del tetrafluoruro de pluto-  
nio sólido relativamente fácil. En fin, es preciso notar  
que la invención se aplica a mezclas de cualesquiera con-  
tenidos de plutonio, desde algunas fracciones de ppm has-  
ta 100 % (caso del hexafluoruro de plutonio puro que debe  
ser descontaminado).

La invención no se limita evidentemente sólo a  
los modos de puesta en práctica que han sido descritos de  
manera detallada, y debe entenderse que el alcance de la  
presente patente se extiende a todo método y a todo dispo-  
sitivo equivalente. En particular entran en el marco de la  
presente invención las variantes en las cuales el anhídri-  
do carbónico gaseoso es utilizado para reducir selectiva-  
mente el hexafluoruro de plutonio en una mezcla de fluo-  
ruros gaseosos o líquidos; en este último caso, el anhí-  
drido carbónico puede ser puesto en contacto con la mez-  
cla mantenida en estado líquido por técnicas de burbujeo,  
difusores porosos, circulación a contra-corriente, agita-  
ción mecánica y reacción en bomba.

Esta solicitud que corresponde a la presentada  
en Francia, el 1 de diciembre de 1966, Nº PV 85.866, se  
acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto  
sobre Propiedad Industrial.

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:

5

1.- Procedimiento de reducción selectiva del hexafluoruro de plutonio  $\text{PuF}_6$ , contenido en una mezcla de hexafluoruros a tetrafluoruro de plutonio  $\text{PuF}_4$ , caracterizado porque comprende la puesta en contacto de la mezcla de hexafluoruros y de anhídrido carbónico  $\text{CO}_2$  a una temperatura comprendida entre  $150^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ , y de preferencia del orden de  $350^\circ\text{C}$ , durante un tiempo suficiente para provocar la reducción sensiblemente completa del hexafluoruro de plutonio.

10

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión de la mezcla de hexafluoruros y de anhídrido carbónico durante la reducción es mantenida a un valor comprendido entre 0,5 y 4 bar.

20

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar entre el anhídrido carbónico y la mezcla de hexafluoruros es mantenida entre 5 y 20.

25

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque se inyecta de manera continua la mezcla de hexafluoruros y el anhídrido carbónico seco, mantenido a una temperatura inferior a  $150^\circ\text{C}$ , en la base de un espacio de reacción mantenido a una temperatura comprendida entre 150 y  $500^\circ\text{C}$  y porque se extrae el tetrafluoruro de plutonio en la base del espacio, escapándose la mezcla residual por la parte superior de dicho espacio.

30

8.12.67

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 2 ó 3, caracterizado porque la totalidad del hexafluoruro y del anhídrido carbónico es admitida en una sola inyección en un espacio de reacción cerrado ocupado por mezcla de hexafluoruros y porque el espacio de reacción es mantenido a continuación a la temperatura de la reacción.

6.- Procedimiento de reducción selectiva del hexafluoruro de plutonio  $\text{PuF}_6$ , contenido en una mezcla de hexafluoruros.

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

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

Madrid,

P. A.



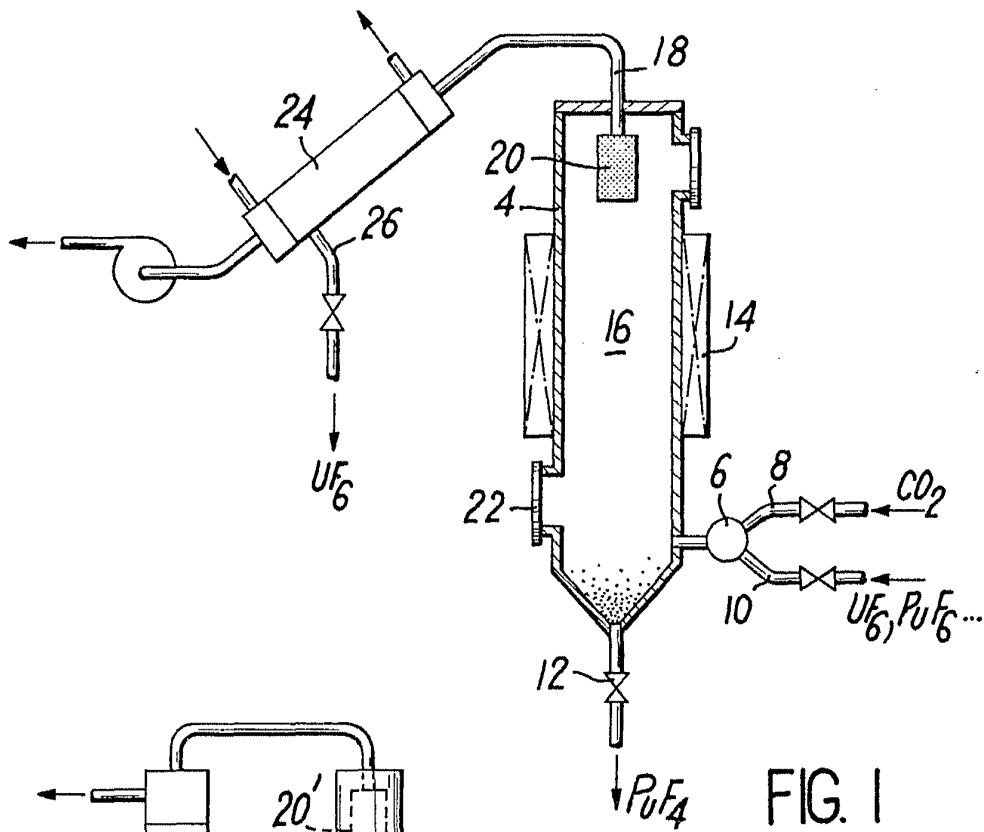


FIG. 1

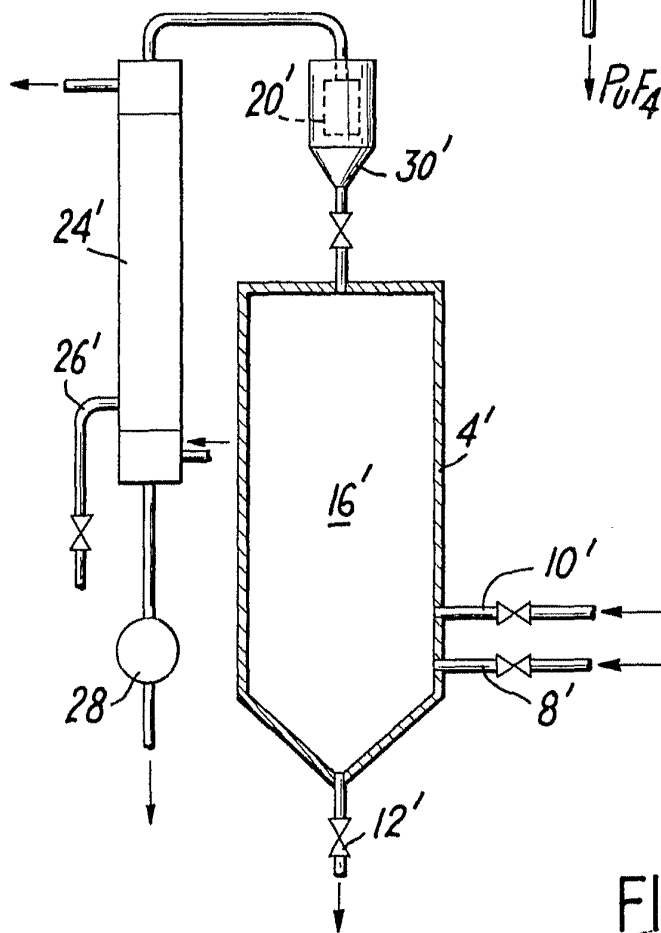


FIG. 2

*[Handwritten signature]*