

365334

P.- 41.102

W.E. Case
Nº 39646

Memoria descriptiva

27 MAR. 1971

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 3 Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR HEXAFLUORURO DE URANIO EN DIOXIDO DE URANIO DE GRADO CERAMICO DE ALTA CALIDAD" (Clase Internacional C01g)

Esta invención se refiere a la producción de polvo de dióxido de uranio de calidad cerámica. Más particularmente, se refiere a la conversión de hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio por un procedimiento continuo que implica una instalación de lecho fluidizado.

La utilización del dióxido de uranio como combustible en reactores nucleares está aumentando debido a sus ventajosas propiedades físicas y químicas, tales como su comportamiento inerte frente a los medios de enfriamiento, estabilidad frente a las radiaciones, y retención satisfactoria de los gases de desintegración. Estas propiedades hacen que el dióxido de uranio sea muy adecuado para su utilización, tanto en forma compacta como de dispersión. El dióxido de uranio es relativamente fácil de preparar y de moldear en forma deseadas, y es susceptible de re-elaboración química después de la irradiación. Con el crecimiento del campo de la energía nuclear, los menores costes de preparación son un incentivo más para la aplicación ulterior del óxido de uranio como material combustible.

Un procedimiento empleado generalmente para la conversión de hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.160.471, implica fundamentalmente etapas de precipitación acuosa, filtración, secado, calcinación y reducción.

La mayoría de los procedimientos acuosos, no obstante, no permiten controlar las condiciones del procedimiento lo suficiente para permitir la formación de un polvo de dióxido de uranio que posea la combinación deseada

de uniformidad y aptitud para la sinterización. La mayoría de los métodos conocidos para la producción de polvos de dióxido de uranio no han logrado un producto sólido poroso que pueda sinterizarse fácilmente a fin de convertirse en una masa de alta densidad, y aquellos que proporcionan productos de alta calidad fácilmente sinterizables han resultado ser muy costosos.

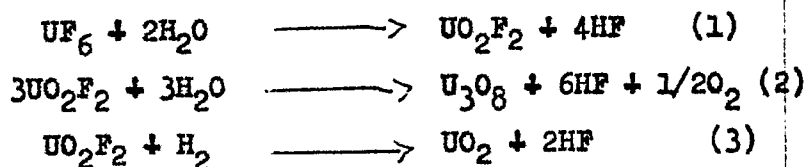
De acuerdo con lo anterior, el objeto general de esta invención es proporcionar un procedimiento económico para la producción de polvos de dióxido de uranio a partir de UF_6 , en el cual las condiciones para la conversión del hexafluoruro de uranio se controlan fácilmente para producir un polvo de dióxido de uranio de grado cerámico, de calidad uniforme.

Teniendo presente este objeto, la presente invención consiste en un procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio de grado cerámico de alta calidad, en un lecho fluidizado, caracterizado por el hecho de que el hexafluoruro de uranio, vapor de agua e hidrógeno en la proporción de 1 mol: 2 a 8 moles: 1 a 8 moles, se introducen en un primer reactor fluidizado y se calientan a una temperatura comprendida entre 475° y $600^{\circ}C$, con lo que se forman productos de reacción intermedios entre los que se incluyen UO_2F_2 y U_3O_8 , los cuales se llevan a un segundo lecho fluidizado y se calientan a una temperatura comprendida entre 550° y $650^{\circ}C$, formándose partículas finas de dióxido de uranio de grado cerámico.

El procedimiento de la presente invención implica fundamentalmente las siguientes reacciones: Hexafluoruro

de uranio gaseoso, vapor de agua, e hidrógeno, se introducen en un primer reactor de lecho fluidizado en el cual tienen lugar, a temperaturas comprendidas entre 475° y 600°C, las siguientes reacciones:

5



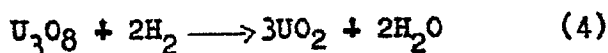
10

El intervalo de 475° a 600°C es crítico para obtener un polvo de UO_2 cerámicamente activo al finalizar el procedimiento.

15

Los tres compuestos de óxido de uranio de estas primeras reacciones se llevan luego a un segundo reactor de lecho fluidizado en el cual, en presencia de vapor de agua e hidrógeno, a temperaturas comprendidas entre 540° y 650°C se producen las reacciones (2) y (3), así como la siguiente reacción adicional:

20



25

La reacción (4) puede tener lugar en proporción limitada en el primer reactor. En las reacciones del segundo lecho fluidizado predominan (2), (3) y (4), dando por resultado una producción prácticamente estequiométrica de UO_2 a partir del UF_6 , en forma de partículas de hasta 1000 micras de diámetro aproximadamente, que tienen una densidad a granel aproximada de 3 gramos por cc y una superficie BET comprendida entre 1 y 2 m^2 por gramo para la fracción comprendida entre 250 y 354 micras (es decir, las

30

pero son retenidas sobre un tamiz de 250 micras). El ensayo BET es un procedimiento normalizado basado en la adsorción de nitrógeno para medir la superficie de los polvos.

5 En el primer lecho fluidizado, las reacciones se producen con la máxima eficiencia a temperaturas comprendidas entre 525° y 590°C, correspondiendo la temperatura óptima a unos 550°C, mientras que en el segundo lecho fluidizado la reacción más eficiente se produce entre 10 575° y 625°C, siendo la temperatura óptima de 600°C aproximadamente.

La invención resultará más fácilmente comprensible a partir de la descripción que sigue de una realización preferida de la misma, y que se representa, únicamente a modo de ejemplo, en los dibujos que se adjuntan, en los cuales:

15 La Figura 1 es una vista esquemática de un par de reactores de lecho fluidizado para la práctica de la invención por un procedimiento, y

20 La Figura 2 es una vista esquemática de los reactores utilizados para la práctica de la invención por un procedimiento alternativo.

25 Los números idénticos corresponden a partes similares en los dibujos.

25 Como se muestra en la Figura 1, un primer reactor de lecho fluidizado representado por 10 se utiliza en serie con un segundo reactor de lecho fluidizado representado por 12, reactores que se designan como reactor primario y secundario, respectivamente. Los reactores 10 y 30 12 son cuerpos tubulares que poseen ejes verticales y pre

feriblemente tienen porciones superiores 14 y 16 que son mayores que las porciones inferiores 18 y 20. Las porciones inferiores 18 y 20 están alojadas dentro de medios de calentamiento como por ejemplo elementos de calentamiento por resistencias eléctricas 22 y recintos 24. Los extremos superiores de los reactores 10 y 12 se cierran mediante cubiertas 26 y 28, respectivamente, y los extremos inferiores están cerrados por cubiertas 30 y 32, respectivamente, cubiertas que están montadas de una manera adecuada a fin de que puedan retirarse.

En el reactor 10 se dispone una entrada 34 para la introducción de vapor e hidrógeno precalentados, en el extremo inferior de la porción inferior 18. De una manera similar se dispone una entrada 36 para la introducción de vapor e hidrógeno precalentados en el reactor 12 en el extremo inferior de la porción inferior 20. Además, el reactor 10 está provisto de un conducto de salida de productos 38, y el reactor 12 está provisto de un conductor de salida 40. Como se representa esquemáticamente mediante la línea 42, el conducto 38 se prolonga hasta la porción superior 16 del reactor 12, donde los productos de reacción del reactor primario 10 se introducen en el reactor secundario 12.

El hexafluoruro de uranio (UF_6), que es gaseoso se introduce en el reactor primario 10 a través de un conducto 44 cuya porción superior está provista de una boquilla distribuidora de gas 46 para introducir el UF_6 en la porción inferior 18 del reactor.

Un conducto 48 se extiende desde el extremo superior del reactor primario a la porción superior 16 del

reactor secundario, para conducir los gases calientes y transferir las partículas finas elutriadas de los productos del reactor desde el reactor primario al reactor secundario. Puede disponerse un separador de ciclón 50 en el extremo inferior del conductor 48 dentro de la porción superior 14 del reactor, para separar las partículas más gruesas de productos de la reacción de las partículas más finas, las cuales pasan a lo largo del conducto 48. Las partículas más gruesas retornan desde el separador 50 a la porción inferior 18 del reactor por un conducto 52.

En la porción superior de reactor 16 del reactor secundario 12 está dispuesta una pluralidad de filtros 54 para separar las partículas sólidas finas de la reacción de los gases de reacción, gases que se expulsan del reactor 12 mediante medios de conducción de salida 56, así como los sólidos arrastrados por los gases transportados por el conducto 48 desde el reactor 10.

En el reactor primario 10 tienen lugar reacciones de acuerdo con las ecuaciones (1), (2), (3), y (4) arriba indicadas, según las cuales el hexafluoruro de uranio gaseoso introducido por la boquilla 46 reacciona con cantidades controladas de hidrógeno y vapor de agua introducidas por el conductor 34. Para iniciar la reacción existe un lecho inicial 58 compuesto de una mezcla de partículas de fluoruro de uranilo y óxidos de uranio que está soportado por una placa de distribución perforada 60 y alcanza un nivel superior, en estado fluidizado, que llega cerca del extremo superior de la porción inferior 16 del reactor.

La temperatura dentro de la porción inferior 18

del reactor se mantiene aproximadamente entre 475° y 600°C. Los productos de reacción están constituidos por una mezcla de UO_2 , UO_2F_2 , U_3O_8 , fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF), y posiblemente pequeñas cantidades de UO_3 y UF_4 , además de vapor de agua e hidrógeno.

5 Por cada mol de hexafluoruro de uranio introducido en el primer reactor 10, se utilizan aproximadamente de 2 a 8 moles de vapor de agua, y aproximadamente de 1 a 8 moles de hidrógeno, siendo las proporciones preferidas de 2 a 5,0 moles aproximadamente de vapor de agua y de 2 a 6 moles aproximadamente de hidrógeno. El vapor de agua y el hidrógeno se introducen a una temperatura de 550°C aproximadamente.

15 Una pequeña proporción del producto que tiene un tamaño de partícula de 40 micras aproximadamente e inferiores, es arrastrada del reactor con el gas de salida a lo largo del conducto 48 hasta el reactor secundario 12. La técnica de elutriación limita la acumulación en el lecho de estas pequeñas partículas, minimizando así los problemas de canalización y de aglomeración que puedan producirse. La separación de esta porción del producto del gas de salida se consigue normalmente por medio de los filtros de metal poroso 54 ó alternativamente en un recipiente de filtración separado (no representado). Una corriente continua de los productos sólidos de la reacción se separa del lecho fluidizado por sedimentación y sale del reactor primario 10 por el conducto 38, estando constituida por partículas que tienen un tamaño comprendido aproximadamente entre 10 y 1000 micras.

30 En la porción superior 14 del reactor primario

10 existe una mezcla íntima de vapor de agua hidrógeno, y fluoruro de hidrógeno (HF) junto con una parte de las partículas más finas de los productos de la reacción, mezcla que sale del reactor 10 por el conducto 48.

5 Los productos sólidos de la reacción, que tienen un tamaño comprendido aproximadamente entre 10 y 1000 micras, después de salir del reactor primario 10 por el conducto 38 entran en el reactor secundario 12 por la tubería 42. Los productos pueden transportarse neumáticamente p.e.j., mediante el uso de gas de salida del reactor primario, o por cualquier otro medio de transporte tal como transportadores mecánicos. En el reactor primario tiene lugar una reacción del producto sólido UF_6 prácticamente completa, tal que sólo alrededor de 0,01% en peso del uranio está en forma de UF_6 sin reaccionar. No obstante, la conversión en UO_2 es incompleta en estas condiciones, por lo que se requieren reacción y purificación ulteriores.

10 En el reactor secundario 12 los productos se convierten casi por completo en el producto final deseado, es decir, en dióxido de uranio (UO_2). Para dicha finalidad, por cada mol de uranio en forma de UO_2F_2 y U_3O_8 se introducen en el reactor secundario 12 aproximadamente 4 a 10 moles de vapor de agua y 2 a 6 moles de hidrógeno, por el conducto 36. Una vez que han entrado en el reactor 12, las partículas de UO_2F_2 y U_3O_8 forman un lecho 62 que se distribuye por toda la porción inferior 20, descansando sobre una placa soporte perforada 64.

25 En el segundo reactor existen mejores condiciones de reacción debido a que la mayor parte del fluoruro de uranio ha eliminado en el primer reactor. El UO_2F_2 y el U_3O_8

reaccionan con el vapor y el hidrógeno para formar un grado de dióxido de uranio de alta calidad, junto con fluoruro de hidrógeno gaseoso y vapor de agua. Las partículas de dióxido de uranio se depositan en el extremo inferior del reactor secundario 12, entran luego en el conducto de salida 40 y se recogen en un receptáculo adecuado (no representado).

El hidrógeno, el fluoruro de hidrógeno gaseoso, y el vapor de agua salen del reactor secundario 12 por la porción superior 16 a través de los filtros 54 y del conducto 56, siendo los filtros suficientemente finos para separar prácticamente la totalidad de las partículas de reactivos sólidos que flotan en el gas en la porción superior 16 del reactor. Debe entenderse que se pueden emplear también separadores de ciclón, así como precipitadores electrostáticos, independientemente o conjuntamente con los filtros 56 a fin de conseguir la alta eficiencia de retención deseada. El producto del segundo reactor está constituido por UO_2 en partículas finas, de alta pureza con un contenido residual de flúor de 0,03% en peso o inferior. Se obtiene una relación oxígeno/uranio de aproximadamente 2,05 con tiempos de residencia de los sólidos en el reactor comprendidos entre 2 y 3 horas a temperaturas que van de 2,2 kilogramos-mol por hora y por metro cuadrado de lecho fluidizado.

El producto UO_2 de este procedimiento de lecho fluidizado está constituido por gránulos de hasta 100 micras de diámetro que tienen una densidad a granel de aproximadamente 3 g/cc y una superficie comprendida aproximadamente entre 1 y 2 m^2/g para la fracción de partícula

las de 250 a 354 micras. Estos gránulos producen, con una molienda en un solo paso en molino de martillos, un polvo de grado cerámico con densidades a granel de aproximadamente 1,25 g/cc, superficies comprendidas entre 2 y 3 m²/g aproximadamente, y tamaños de partícula de 0,9 micras aproximadamente como promedio. Se obtienen de alta calidad con densidades que llegan aproximadamente hasta un 97% de la densidad teórica, por compresión en seco, prensado entre 3.520 y 6.330 kg/cm² con 0,3% en peso de lubricante (p. ej. un estearato-poli (alcohol vinílico) y sinterización de las pastillas durante cuatro horas a 1650°C en atmósfera de hidrógeno.

Una forma alternativa del sistema de reactores 10 y 12 se muestra en la Fig. 2. Los reactores 10 y 12 están interconectados por un conducto 66 que, como el conducto 48, se prolonga desde el extremo superior del reactor primario 10. Sin embargo, una porción intermedia del conducto 66 está conectada al extremo inferior del conducto 38 y se prolonga más allá del mismo, continuando hasta llegar a la porción superior del reactor secundario 12. De esta manera, la presión de los gases de salida del extremo superior y del extremo inferior del reactor 10 se combinan para proporcionar el medio neumático para transportar los productos reaccionantes al reactor secundario.

El ejemplo que sigue es ilustrativo de la presente invención.

EJEMPLO

Se efectuaron operaciones piloto en reactores empleando la técnica de lecho fluidizado de esta invención

para producir polvo de dióxido de uranio de grado cerámico.
Las condiciones operativas y las características del producto se muestran en la Tabla I.

T A B L A - I

Efecto de las condiciones de operación
del Reactor Primario sobre la Densidad
del Producto UO₂ tras la sinterización

Ensayo Núm.	14	15	17	18	19	20	21A	22A
Condiciones de Operación								
Alimentación de UF ₆ , l./min	3,91	3,11	3,91	3,11	3,91	3,91	3,11	3,11
Caudal de vapor, l./min	7,78	7,78	7,78	15,57	15,57	15,57	7,78	15,57
Caudal de H ₂ lt/min	18,54	18,54	18,54	10,75	10,75	10,75	18,54	10,75
Temperatura, °C	550	590	590	590	590	550	550	550
Resultados de la Fabricación								
Densidad tras la sinterización % D.T.	93,4	91,0	91,4	95,3	95,7	96,7	96,0	97,2

lt/min = litros por minuto (condies normales)

D.T. = Densidad teórica

La conversión inicial del hexafluoruro de uranio en sólidos que comprenden UO_2 , fluoruro de uranilo (UO_2F_2), tetrafluoruro de uranio (UF_4), y U_3O_8 tiene lugar en el reactor primario en las condiciones operativas y de temperatura indicadas en la Tabla I. Los compuestos sólidos intermedios, UO_2F_2 , UF_4 y U_3O_8 reaccionaron para formar UO_2 en el segundo reactor aproximadamente a $590^{\circ}C$ y con vapor e hidrógeno adicionales. Aparte de separar las reacciones en dos ambientes de reacción independientes a intervalos distintos de nivel de temperatura, la temperatura y el caudal de vapor en el reactor primario ejercen una influencia fundamental en la densidad tras la sinterización y en la calidad uniforme del producto final, UO_2 , como se muestra en las Tablas II y III. Las pastillas de las Tablas I, II y III, se prepararon utilizando procedimientos de prensado y sinterización razonablemente asequibles en condiciones prácticas. Los parámetros de sinterización se mantuvieron constantes en todos los ensayos.

20

TABLA II

Efecto de la Temperatura del Reactor Primario sobre la Capacidad de Sinterización del Producto UO_2

25

	Caudal de vapor 7,78 lt/min.	
Ensayo Núm.	7	21A
Temperatura, $^{\circ}C$	635	550
Densidad tras la sinterización, % D.T.	89,4	96,0

30

TABLA III

Efecto del Caudal de Vapor en
el Reactor Primario sobre la
Capacidad de Sinterización del
Producto UO_2

Ensayo Núm.	14	20	17	19
Temperatura, °C	<u>550</u>		<u>590</u>	
Caudal de Vapor, lt/min	7,78	15,57	7,78	15,57
Dens. tras la sinterización, % D.T	93,4	96,7	91,4	95,7

Se verá claramente que cuando la temperatura en el lecho fluidizado del reactor primario es 550°C se alcanza una densidad de 95,3%, muy alta, en el producto sinterizado, mientras que a una temperatura de reacción de 590°C la densidad es 91,4% (aceptable), al mismo tiempo que el producto obtenido en la reacción a 635°C ha descendido a una densidad de 89,6, lo cual indica una tendencia hacia densidades indeseable e inaceptablemente bajas. Para la operación de los reactores comerciales, se especifica una densidad de pastillas de 93%, con una tolerancia de $\pm 1 - 1/2 \%$, por lo que el producto DC-7 no cumple las especificaciones. Las densidades de las pastillas 19, 20 y DC21A pueden controlarse fácilmente por modificación de los procedimientos de sinterización para llevarlas a $93 \pm 1-1/2\%$.

El prensado del polvo de UO_2 en pastillas puede modificarse a fin de hacer posible que el operador contro-

le la densidad de la pastilla calcinada dentro de un intervalo de 2 a 3%. Por tanto, es fácilmente posible controlar la presión de compactación para reducir la densidad del material de polvo de UO_2 cerámicamente activo a fin de llevarla al intervalo de densidad especificado que se desea. En cambio, un polvo de UO_2 de baja actividad cerámica no puede transformarse económica o prácticamente en pastillas sinterizadas que tengan el intervalo deseado de densidad $93 \pm 1-1/2\%$.

En consecuencia, los datos de estas Tablas indican el carácter crítico del límite superior de temperatura de $590^{\circ}C$ para el primer reactor del lecho fluidizado. Se apreciará que todos los cálculos de proyecto de reactores nucleares se basan en la densidad de las pastillas de UO_2 en la región activa.

Las densidades de pastilla obtenidas a partir de los polvos preparados en las condiciones de los ensayos están comprendidas entre el 89,4 y el 97,2% de la densidad teórica. El caudal de vapor y la temperatura son importantes, pero la velocidad de introducción de UF_6 no es un factor crítico. Se obtienen mayores densidades de pastilla con polvos preparados a mayores caudales de vapor y a menor temperatura, como se muestra en las Tablas II y III. En la Tabla II, se muestra el efecto de la temperatura sobre la densidad del polvo de dióxido de uranio después de la sinterización. En la Tabla III, se ilustra el efecto de la velocidad del vapor de agua el cual puede incluir la influencia de la velocidad del hidrógeno o de la relación vapor de agua hidrógeno, a las temperaturas de 550° y $590^{\circ}C$.

Lo que antecede indica que en el procedimiento de lecho fluidizado se produce fácilmente polvo de dióxido de uranio de calidad cerámica, y que la calidad del polvo en lo que respecta a sus propiedades cerámicas es sensible a la temperatura y a la velocidad del vapor de agua.

De acuerdo con lo anterior, el procedimiento de la presente invención comprende una pareja de reactores de lecho fluidizado conectados que operan de manera más fácilmente controlable para producir un mejor grado de polvo de UO_2 de mejor calidad que la que se puede conseguir con un solo reactor de lecho fluidizado o por cualquier reactor de lecho fluidizado previamente conocido.

La reacción global se lleva a cabo sobre la base de un procedimiento continuo para producir UO_2 de una alta calidad consistentemente uniforme.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 28 de Marzo de 1968, bajo el N° 716. 891, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1.- Un procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio de grado cerámico de alta calidad en un lecho fluidizado, caracterizado por el hecho de que hexafluoruro de uranio, vapor de agua e hidrógeno en las proporciones de 1 mol: 2 a 8 moles: 1 a 8 moles, entran en un primer lecho fluidizado y se calientan
15 a una temperatura comprendida entre 475° y 600°C, formándose en tales condiciones productos de reacción intermedios que incluyen UO_2F_2 y U_3O_8 , los cuales se conducen a un segundo lecho fluidizado y se calientan a una temperatura comprendida entre 550 y 650°C, formándose así partículas
20 finas de dióxido de uranio de grado cerámico.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las proporciones relativas de vapor e hidrógeno por mol de uranio en UO_2F_2 y U_3O_8 en el segundo lecho fluidizado son de 4 a 10 moles de vapor y 2 a 6 moles de hidrógeno.
25

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el primer lecho fluidizado se opera a una temperatura de 550°C aproximadamente.
30

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones

1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que el segundo lecho fluidizado se opera a una temperatura de 600°C aproximadamente.

5.- Un procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio de grado cerámico de alta calidad.

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 diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

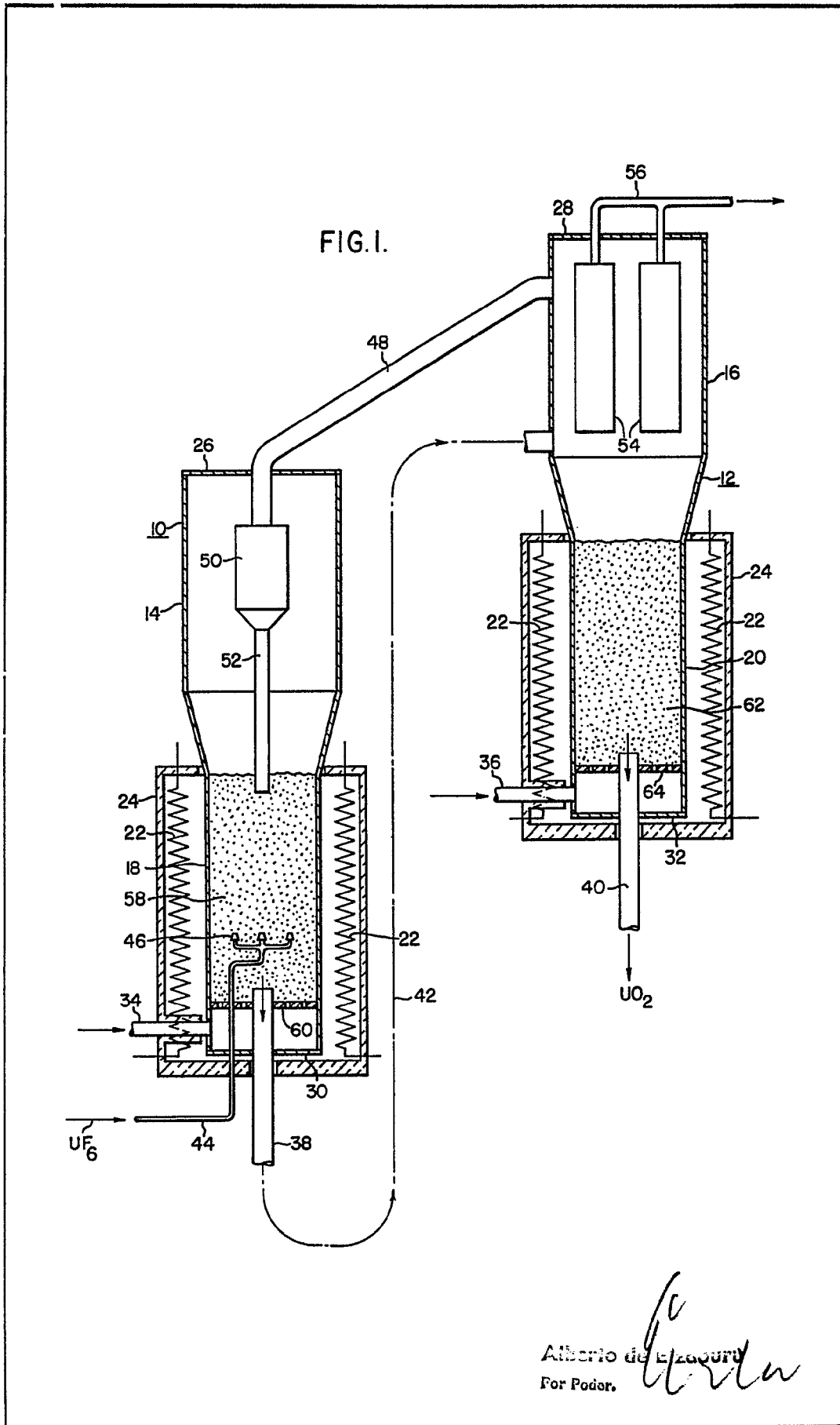
Madrid,

27 MAR 1954

P.A .

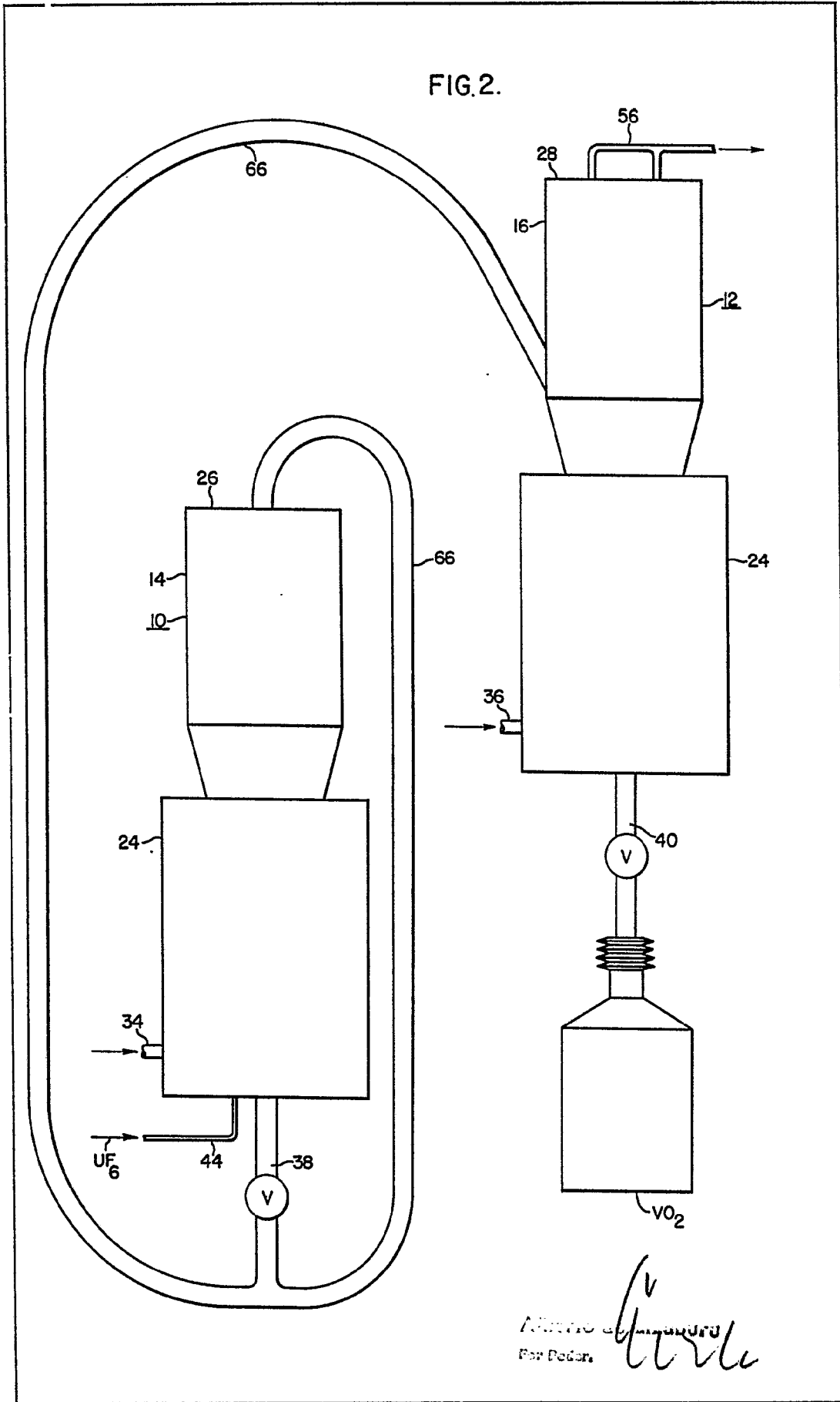
Alberto de Eizaburu
Por Poder.





Alberto de Elzaburu
For Podor.

FIG. 2.



Approved by *[Signature]*
Per Order.