

SECRETARIA TECNICA
SOCIETAT S.P.A.
C. 01 C. 02
SIN CLAS. C. C.

P.- 42.315

11 P 19 20 479.6

370363



Memoria descriptiva

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **NUKEM NUKLEAR-CHEMIE UND-METALLURGIE G.m.b.H.**

entidad / ~~corporación~~ **alemana**

con domicilio en **Wolfgang, cerca de Hanau/Main, República Federal Alemana**

por: **"PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE AMONIACO Y AN HIDRIDO CARBONICO ASI COMO DE HIDROGENOFLUORURO DE AMONIO A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES"**

(Clase Internacional C01g C02c)

BAD ORIGINAL

30 SEP. 1968



El invento concierne a un procedimiento para la recuperación de uranio, hidrogenofluoruro de amonio, amoniaco, dióxido de carbono y agua a partir de filtrados y gases residuales, que resultan en la reacción de hexafluoruro de monouranio para formar dióxido de uranio pasando por la precipitación del uranio en forma de tricarbonato de tetraamonio-uranilo, el denominado CAU, y la subsiguiente pirrohidrólisis reductora de esta sal.

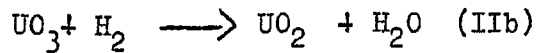
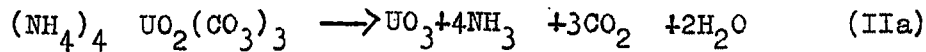
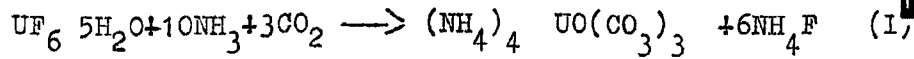
Las consideraciones que conducen al tratamiento de las aguas residuales y de los gases de escape son de naturaleza tanto económica como ecológica.

En el caso de una gran instalación de producción de dióxido de uranio, en la cual precisamente el filtrado constituye la porción principal de las aguas residuales, la evacuación del agua significaría una considerable carga de sales para los alrededores, considerando que en la fabricación de 1000 kg de UO_2 resultan forzosamente más de 800 kg de fluoruro de amonio.

De la misma manera, la evacuación de los gases de escape conduce a una impurificación del aire que no es inofensiva para el ambiente circundante proximo. Así, en la producción de 1000 kg de UO_2 se desprenden más de 300 m³ en condiciones normales de amoniaco. Además, sin un sistema de filtración muy costoso no se puede evitar siempre que se pierdan hacia la atmósfera cantidades de uranio que no pueden pasar economicamente inadvertidas.

La reacción de UF_6 para formar UO_2 de acuerdo con el método explicado en el primer parrafo, que se designará a continuación como "conversión CAU", transcurre de acuerdo con las siguientes ecuaciones de reacción:

30 SEP.



5

A partir de estas ecuaciones se puede observar que en la reacción global el CO_2 no es consumido y el NH_3 es consumido solo en parte, a saber en la cantidad necesaria para fijar el fluor que se libera desde el UF_6 . Por lo tanto, es necesario recuperar estos dos reactivos y devolverlos nuevamente al proceso. Esto con tanta mayor razón, dado que en la precipitación (I) no se emplean naturalmente solo las cantidades estequiométricas, sino considerables excesos de NH_3 y CO_2 .

10

15

El fluoruro de amonio, que resulta según la ecuación (I) y que está presente en forma disuelta en el filtrado de la precipitación, tiene el carácter de un subproducto y, después de aislarlo y de reaccionar eventualmente para formar hidrogenofluoruro de amonio, puede encontrar otra utilización.

20

Además, se encuentran en el filtrado restos de uranio, correspondientemente a la solubilidad de la sal de uranio precipitada en las condiciones dadas.

25

Finalmente, dado que se convierte en condiciones nuclearmente puras, el agua ha de ser considerada enteramente como materia prima, y corresponde como finalidad de un tratamiento de filtrado, reacondicionar también el agua de manera que pueda ser introducida nuevamente en el proceso, Y esto es cierto no solamente para el agua del filtrado sino también para el agua que abandona la etapa de

30

24.9.69

30 SEP. 1969



pirohidrólisis en estado de vapor, especialmente cuando esta etapa (IIa) y (IIb) está realizada como lecho fluidificado, en que se utiliza vapor de agua como gas de fluidificación.

5 Ahora, con el procedimiento según el invento es posible recuperar de modo totalmente continuo, cuantitativo y rentable todos los compuestos contenidos en el filtrado y en el gas de escape, en su forma original o en una forma utilizable de otro modo.

10 Se puede imaginar sin dificultad una pluralidad de métodos para aislar uno u otro de los componentes del gas de escape o de las aguas residuales, ya sea para la nueva utilización o para la descontaminación.

15 Así, se conocen procedimientos para la separación de amoníaco y dióxido de carbono, que utilizan como agentes de absorción soluciones acuosas de nitrato de amonio o de etanolamina. Es conocida la precipitación posterior con peróxido de hidrógeno del uranio desde filtrados, en forma de $UO_4 \cdot 2H_2O$,

20 Se podría liberar el amoníaco desde el filtrado añadiendo a la mezcla lejía de sosa. El fluor podría separarse y depositarse en forma de fluoruro de calcio poco soluble.

25 Sin embargo, este procedimiento y procedimientos similares, además de otras desventajas, tienen en común el hecho de que son extraordinariamente costosos en cuanto a aparatos, tal como por ejemplo la separación de gases indicada, o exigen el consumo de cantidades enormes de sustancias auxiliares, en parte muy costosas, que se pierden de modo irrecuperable. La concentración de sales en las aguas

30

10 SEP 1969



5

residuales, por tratamiento de los filtrados con lejía de sosa para la recuperación de amoniaco, o con ácido clorhídrico o sulfúrico para la recuperación de dióxido de carbono, más bien aumentaría en lugar de disminuir. El almacenamiento de fluoruro de calcio no es ningún método realista, ya que en una producción anual de por ejemplo 300 toneladas de UO_2 resultarían aproximadamente 260 toneladas de CaF_2 .

10

Como resumen, se puede decir que dichos procedimientos en el caso presente no resisten un cálculo exacto de rentabilidad por estas razones y, no como las menos importante, también a causa de los caudales de paso relativamente pequeños en la producción de UO_2 .

15

El procedimiento de acuerdo con el invento no necesita ninguna sustancia auxiliar, Es manifiestamente poco costoso en cuanto a aparatos y no produce ninguna sustancia residual. Para su descripción, es ventajoso bosquejar en primer lugar el comportamiento del filtrado en el caso de la descomposición térmica.

20

Al calentar el filtrado se inicia, a aproximadamente $60^{\circ}C$, un desprendimiento de gases. Entre $60^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$ se separa una mezcla de amoniaco, dióxido de carbono y vapor de agua, que con una conducción adecuada del proceso puede ser condensada para formar sal de Hirschhorn seca o anhídrica.

25

30

A partir de $100^{\circ}C$ la fase gaseosa sobre la solución ahora libre de carbonato, consiste en amoniaco y vapor de agua, elevandose fuertemente la proporción de NH_3 y H_2O en el gas al aumentar la concentración de sal en la solución. Por lo tanto, es de importancia fundamental para

30 SEP. 1969



5 el nuevo procedimiento que en esta fase de la concentra-
ción por evaporación exista una relación univoca y repro-
ducible entre el punto de ebullición y la acidez de la
solución. Mientras que el filtrado recientemente produci-
do contiene base o amoníaco libre susceptible de ser va-
lorado en 1 a 2,5 N, la solución residual, al alcanzar un
punto de ebullición de 118°C, muestra ácido libre en canti-
dad aproximadamente 3 N.

10 A aproximadamente 125°C está presente una masa
fundida casi anhidra de fluoruro de amonio e hidrógeno-
fluoruro de amonio, la cual desprende más amoniaco al con-
tinuar el calentamiento, hasta que finalmente, lo más tar-
de a 240°C, punto de ebullición del NH_4FHF , esta última
sal puede ser destilada en forma pura, quedando como re-
siduo el uranio todavía contenido en el filtrado en forma
15 de UF_4 y UO_2F_2 no volátiles.

20 Como la sal de Hirschhorn que se ha de obtener
por separación directa por destilación desde el filtrado es
menos apropiada para la nueva utilización en la conversión
el invento prevé la recuperación de amoniaco y dióxido de
carbono en forma de gases puros.

25 Para esto, el filtrado es concentrado por evapo-
ración hasta que resulta una solución ácida 3 N. En esta
solución se introducen filtrado recientemente producido y
gases de escape procedentes de la pirohidrólisis del carbo-
nato de amonio-uranilo, a saber en cantidades tales que el
pH de la mezcla no se hace mayor de 6,5. Con ello se logra
que el CO_2 contenido en el filtrado y en los gases de es-
cape se libere de modo cuantitativo.

30 La solución exenta de carbonato, debilmente áci-

30 SEP. 1969



da, así obtenida, es concentrada nuevamente por evaporación, separándose amoníaco y vapor de agua, los cuales pueden ser separados por rectificación para la recuperación de amoníaco puro. Cuando la solución ha alcanzado nuevamente una acidez de 3 N, se usa una parte para liberar de carbonato a la siguiente carga de filtrado y gases de escape.

La parte restante es concentrada más por evaporación hasta que se obtiene de la manera descrita, una masa fundida de NH_4FHF , la cual es destilada para la separación de uranio.

De esta manera, se devuelve continuamente una parte de la solución fuertemente ácida para la recuperación de CO_2 , mientras que a partir de la otra parte se obtienen NH_4FHF , fluoruros de uranio así como más NH_3 y de agua.

Estos procesos son explicados con más detalle en el siguiente ejemplo:

Del filtrado procedente de la conversión CAU, que contiene por ejemplo 120 g/litro de fluor, 140 g/litro de NH_4^+ y 40 g/litro de CO_3^{2-} así como 150 mg/litro de uranio, y muestra una concentración 2 N de base libre, se concentran por evaporación 132 litros. De esta manera se desprenden CO_2 , NH_3 y vapor de agua. Después que se han evaporado 35 a 40 litros, el valor del pH cambia al margen ácido y disminuye progresivamente al seguir concentrando por evaporación. Cuando el volumen ha sido concentrado hasta 36 litros, la solución contiene 440 g/l de fluor y 280 g/litro de NH_4^+ , con una concentración 3 N de ácido libre y un punto de ebullición de 115 a 118° C. Se deja enfriar la solución (36 litros) hasta aproximadamente 80° C,

24.9.69



3058

10 y se introducen 12 litros de filtrado recientemente produ-
cido, así como 5,9 m³ en condiciones normales de gases de
escape procedentes de la pirohidrólisis, es decir la can-
tidad de gas de escape que resulta paralelamente con los 2
5 litros de filtrado. Estos 5,9 m³ en condiciones normales
contienen 39,08 moles de NH₃, 29,31 moles de CO₂ y 195,61
moles de H₂O.

Mediante esta acidificación del filtrado básico,
asi como por la absorción de NH₃ y H₂O desde la mezcla ga-
10 seosa, se liberan en total 37,49 moles de CO₂.

Quedan como residuo 50,5 litros de solución con
342,3 g/litro de fluor y 248,7 g/litro de NH₄⁺, con una
acidez de 0,9 N.

Estos 50,5 litros de solución exenta de carbona-
15 to son nuevamente concentrados por evaporación hasta que
el residuo muestra una acidez de 3 N. Para esto, el volu-
men debe ser concentrado hasta 39,27 litros, liberandose
86,87 moles de NH₃ y 627,7 moles de vapor de agua, los
cuales son separados por rectificación. De los 39,27 li-
20 tros restantes de solución 3 N, que contienen a su vez
aproximadamente 440 g/litro de fluor, se utilizan 36 li-
tros para reaccionar con subsiguientes cargas de filtra-
do y de gas, repitiendose después el curso descrito.

Los restantes 3,37 litros sirven para la produc-
25 ción de NH₄FHF.

Esta cantidad es nuevamente concentrada por eva-
poración para formar 2160 g de NH₄FHF, correspondientemen-
te a la cantidad de fluor contenido en los 12 litros de
filtrado. En este caso, se liberan 10,87 moles más de
30 NH₃ y 82,5 moles más de vapor de agua que son introducidos

30 SEP. 1969



en la rectificación. El NH_4FHF es destilado para la descontaminación, o para la recuperación de uranio, obteniéndose por ejemplo 2,4 g de UF_4 .

5 Es necesario por lo tanto realizar de modo continuo este curso de trabajo. El modo en que se procede en este caso debe ser explicado en la descripción siguiente con ayuda de la figura 1.

10 Del filtrado de la precipitación, que contiene por ejemplo 120 g/litros de fluor, 140 g/litro de NH_4^+ , 40 g/litro de CO_3^- así como 100 - 200 mg/litro de uranio, se bombean 120 litros/hora en un recipiente agitador (1) con un volumen útil de 250 litros, en el cual son mezclados con tal cantidad de solución fuertemente ácida procedente del evaporador (2), que el valor del pH en el recipiente
15 de agitación permanece menor o igual a 6,5. Cuando se tratan conjuntamente los gases de escape procedentes de la instalación de pirohidrolisis no representada, que suministran 59 m^3 en condiciones normales/hora con 6,6 kg/hora de NH_3 , 12,9 kg/hora de CO_2 y 35,2 kg/hora de vapor de agua, son necesarios para ello 360 litros/hora de la solución
20 ácida. En este caso, es conveniente configurar la parte superior del recipiente de agitación como una torre de contacto, que es rociada desde arriba con soluciones ácidas. Desde el recipiente de agitación se desprenden 48 a 50
25 kg/hora de CO_2 húmedo, pero por lo demás puro, el cual después de secar es almacenado.

La solución ligeramente ácida, ahora libre de carbonato, procedente de (1) es conducida, a través de un sifón, al evaporador (2), en el cual es regenerada de modo
30 continuo para formar la solución fuertemente ácida con pun-

24.9.69

30 SEP 1967



to de ebullición 118 - 120° C. Para esto, además de amoniaco, se separan por evaporación unos 86 litros /hora de agua.

Desde la solución ácida 3 N asi obtenida, tal como ya se ha indicado, se bombean de retorno al recipiente (1) 360 litros/hora. Se trata por lo tanto de un circuito cerrado en el cual con la bomba se libera en un lugar una solución que contiene amoniaco, fluor y agua adicional, pero que por su contenido de ácido no absorbe nada de CO₂, y en otro lado se libera del NH₃, H₂O y flúor absorbidos.

En el intercambiador de calor (4) tiene lugar la suspensión de temperatura entre la solución débilmente ácida y la fuertemente ácida. Como consecuencia, en (1) reina una temperatura de 70 - 80° C. Las pérdidas por radiación son compensadas por el calor de neutralización que se libera en (1), de manera que la recuperación de CO₂ no consume ninguna energía.

Mientras que la solución que sale de (1), que muestra una acidez 0,5 a 1 N, es liberada por ebullición en (2) del NH₃ y del H₂O absorbidos, se evacua el flúor incorporado en el circuito por el filtrado, a saber 14,4 kg/hora, o se mantiene estacionario el contenido de flúor del circuito, pasando una parte correspondiente de las soluciones que salen de (2), a saber 35 litros/hora, a la columna (5) en la cual, mediante un proceso de rectificación se separan por evaporación el agua y el amoniaco en exceso sobre la proporción estequiometrica referido al NH₄FHF. Esta columna puede estar configurada como columna de cuerpos de relleno o como columna de haces de tubos o

30 SEP. 1969



5 según cualquier otro principio de película fluyente. En la parte inferior de esta columna, que es calentada de modo separado, se extraen a 230 - 240° C los últimos restos del NH_3 en exceso sobre la cantidad estequiométrica, de manera que 21,6 kg por hora de una masa fundida de NH_4FHF , que ahora está impurificada solamente con uranio, pasan a través de un sifón al evaporador plano (6), en el cual el fluoruro es evaporado con fines de purificación. El uranio queda en este caso como fluoruro y puede ser
10 extraído por succión en forma de un polvo suelto, a intervalos de tiempo regulares. El NH_4FHF evaporado es condensado en el condensador (7), que es regulado termostáticamente de modo conveniente con un aceite de transmisión de calor, poco por encima de su punto de fusión (126° C), y
15 es transformado con un rodillo productor de escamas (8).

Los vapores procedentes de los dos evaporadores (2) y (5) son conducidos a una columna rectificadora (9), en la cual se separa el NH_3 del agua. A continuación, el NH_3 puede ser secado y almacenado. El agua así obtenida
20 muestra un contenido de NH_3 muy pequeño, y puede ser cargada sin dificultades nuevamente en la precipitación.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 23 de Abril de 1.969 con el número P 19 20 479.6 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
25 Industrial.

24.9.69



N O T A

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 1º.- Procedimiento para la recuperación de NH_3 y CO_2 así como de hidrogenofluoruro de amonio a partir de aguas residuales que contienen NH_4^+ , CO_3^- y flúor, y de gases de escape que contienen NH_3 y CO_2 , especialmente de filtrados y gases de escape que contienen uranio, de la denominada conversión CAU, caracterizado por que, en una
15 primera fase de un proceso cíclico, se hacen reaccionar las aguas residuales o el filtrado y el gas de escape, con una solución acuosa fuertemente ácida de fluoruro de amonio e hidrógeno-fluoruro de amonio, liberándose por una parte dióxido de carbono y fijándose por otra amoníaco, mientras
20 que en una segunda fase del proceso cíclico, por concentración continua por evaporación de la solución, ahora débilmente ácida y exenta de carbonato, se libera el NH_3 y se regenera la solución, y por que, desde el circuito, se desvía una corriente parcial de la solución fuertemente ácida,
25 para que permanezca constante el contenido de flúor del circuito, siendo transformada la corriente parcial retirada por concentración adicional para formar hidrógeno-fluoruro de amonio sólido utilizable y recuperándose simultáneamente el uranio.

30 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

30 SEP



racterizado por que se hacen reaccionar una cantidad calculada de filtrado y de gas de escape de modo discontinuo con una cantidad calculada de la solución fuertemente ácida, y por que la cantidad, obtenida de esta manera, de solución exenta de carbonato, es regenerada por concentración por evaporación, después de lo cual se trata con una parte de la solución regenerada, en cada caso, una carga subsiguiente de filtrado y de gas de escape.

5
10
3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trata un gas que contiene NH_3 y CO_2 , no desviándose ninguna corriente parcial de la solución fuertemente ácida, y el volumen de la solución que se encuentra en el ciclo es mantenido constante por devolución del agua separada por evaporación al regenerar.

15
4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la liberación de CO_2 y la fijación del NH_3 tienen lugar a una temperatura de 50 a 80º C y con un valor de pH de 5,5 a 6,5.

20
25
5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la regeneración de la solución débilmente ácida se realiza correspondientemente a la ecuación $2 \text{NH}_4\text{F} \longrightarrow \text{NH}_4\text{FHF} + \text{NH}_3$ a una temperatura de 100 - 125º C de tal manera que resulta una solución de NH_4FHF y NH_4F , cuya acidez es 3-3,5 N y que contiene 300 - 400 g/litro de flúor.

30
6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el NH_4FHF que contiene uranio es purificado por destilación en una única etapa, siendo recuperado el uranio cuantitativamente en forma de fluoruro.

24.9.69

30 SEP 1969



7º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que una solución acuosa de NH_4F y de NH_4FHF es transformada por destilación con rectificación en NH_4FHF al 100 %.

5 8º.- Procedimiento para la recuperación de amoníaco y anhídrido carbonico así como de hidrogenofluoruro de amonio a partir de aguas residuales.

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.

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

Madrid,

30 SEP. 1969

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

24.9.69
MTR/.

