

403514

20 JUN 1972



P - 50.941

W.E. Case Nº 42.680

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

Int. Cl.<sup>a</sup> C01G/B01J

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Westinghouse Building, Gateway Center,  
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos  
de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR HEXAFLUORURO DE  
URANIO EN PARTICULAS DE DIOXIDO DE URANIO DE  
TAMAÑO CONTROLADO PARA USO EN UN REACTOR DE  
LECHO FLUIDIZADO" (Clase Internacional C01g)

- 1 -

12.6.72



La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en partículas de dióxido de uranio de tamaño controlado, y más en particular a la conversión alternada de hexafluoruro de uranio en partículas de dióxido de uranio de tamaño controlado por producción inicial de partículas de siembra de tamaño adecuado de dióxido de uranio o un producto de reacción intermedio (óxidos y oxifluoruros de uranio), para introducir en un reactor de lecho fluidizado en el que las partículas de siembra sirven como substratos sobre los que puede efectuarse la deposición de dióxido de uranio, para producir partículas de  $UO_2$  del tamaño deseado.

En un sistema de reacción química en lecho fluidizado, tal como se expone en la patente EE.UU. nº 3.547.598, se efectúan reacciones químicas en fase gaseosa entre hexafluoruro de uranio, vapor de agua e hidrógeno, en un lecho fluidizado de partículas sólidas, y el producto sólido de la reacción forma como acreciones sobre las partículas fluidizadas. El producto sólido, óxido de uranio y partículas de oxifluoruro, es retirado bien continuamente o bien intermitentemente del extremo inferior del lecho fluidizado, en un primer reactor, y es convertido más en un segundo reactor.



Se ha convertido en práctica iniciar la producción en tal sistema cargándolo con un lecho de partida inicial de substrato de sustancialmente la misma composición que el producto de reacción final. Usualmente, el material substrato se proporciona a partir de existencias retenidas de tandas previas de producción, o bien proporcionando un substrato inerte y rechazando el producto producido en la primera porción de un período de producción, hasta que se haya purgado del sistema el substrato inerte de soporte. Ambos de estos métodos representan cargas económicas. Además, los intentos anteriores para generar el substrato necesario en el reactor, por reacción en fase gaseosa, sin lecho de partida inicial, han fracasado porque la reacción en fase gaseosa sin presencia de substrato produce un producto sólido de pequeño tamaño de partícula, que se pierde del reactor por elutriación, o bien, si es retenido, no tiene las características de fluidización adecuadas.

Según la presente invención, un procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en partículas de dióxido de uranio de tamaño controlado, para uso en un reactor de lecho fluidizado, comprende: (a) hacer reaccionar de forma preliminar hexafluoruro de uranio con vapor de agua e hidrógeno, en una zona

20 JUN 1972



reactiva, para formar productos de reacción gaseosos  
y productos de reacción sólidos, incluyendo partículas  
de siembra de tamaños variables, de óxidos y oxifluoru-  
ros de uranio; (b) separar los productos de reacción  
5 gaseosos de las partículas de siembra, así como las  
partículas menores de las partículas mayores; (c) re-  
circular las partículas de siembra menores a través  
de la zona de reacción, con mezclas subsiguientes aña-  
didas de vapor de agua, hidrógeno y hexafluoruro de  
10 uranio, para hacer crecer las partículas menores hasta  
partículas de siembra mayores; y (d) introducir las  
partículas de siembra mayores separadas en un reactor  
de lecho fluidizado, con lo que se proporcionan nú-  
cleos sobre los que tiene lugar la formación continua  
15 de compuestos de uranio sólidos.

Generalmente, el procedimiento de las presen-  
te invención implica proporcionar medios para la produc-  
ción de partículas de óxido y oxifluoruro de uranio  
del tamaño requerido para introducir en un reactor de  
20 lecho fluidizado, antes de o durante la puesta en mar-  
cha del reactor. Las partículas de óxido y oxifluoruro  
de uranio que tienen un tamaño de partícula mínimo ele-  
gido sirven como siembra o núcleos sobre los que cre-  
cen compuestos adicionales de óxido de uranio, facili-  
25 tando así el sistema de reacción química dentro del



reactor de lecho fluidizado. Los medios para producir  
 las partículas de óxido y oxifluoruro de uranio del  
 tamaño requerido incluyen preferiblemente un eyector  
 en el que los reaccionantes gaseosos, que comprenden  
 5 vapor de agua recalentado, hidrógeno y hexafluoruro  
 de uranio volatilizado, se mezclan para producir par-  
 tículas sólidas de óxido y oxifluoruro de uranio.  
 En la medida en que el tamaño inicial de las partícu-  
 las sea demasiado pequeño para servir como partículas  
 10 de siembra dentro de un reactor de lecho fluidizado,  
 las partículas emitidas del eyector son recirculadas  
 a través del eyector, para aumentar su tamaño de par-  
 tícula hasta que sean suficientemente grandes para su  
 uso como siembra o núcleos en el reactor de lecho flui-  
 15 dizado. Un medio satisfactorio para separar las par-  
 tículas pequeñas y grandes en el sistema eyector con-  
 siste en un separador de ciclón, siendo transportadas  
 al reactor de lecho fluidizado las partículas mayores,  
 del tamaño de siembra deseado, mientras que los finos  
 20 son recirculados por el eyector para permitir el cre-  
 cimiento de los mismos.

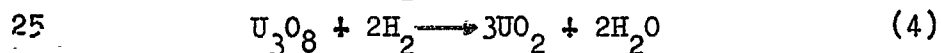
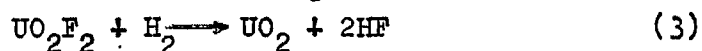
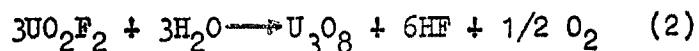
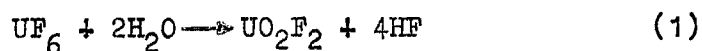
La ventaja del procedimiento y aparato ade-  
 cuado para efectuar el procedimiento es un decidido  
 aumento de la economía del reactor de lecho fluidizado.  
 25 Durante la puesta en marcha de la operación de un



reactor con substrato fluidizado, la presente invención ha hallado que es necesario iniciar rápida y satisfactoriamente la producción de partículas de  $UO_2$  de tamaño controlado en el sistema, y así refuerza significativamente la economía del sistema global.

Para mejor entendimiento de la invención se hace referencia, a título de ejemplo, al dibujo adjunto, que es una vista esquemática de una disposición de reactor de lecho fluidizado que tiene medios, entre los que se incluyen un eyector y un separador de ciclón, para producir y recircular partículas de compuestos de uranio, y para separar y retirar partículas del tamaño inicial requerido para introducción en el reactor de lecho fluidizado, y la producción final de partículas de  $UO_2$  de gran tamaño controlado.

Generalmente, el procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio en presencia de vapor de agua e hidrógeno se efectúa en uno o más reactores de lecho fluidizado, donde, a temperaturas de 475 a 650°C, tienen lugar las siguientes reacciones:





Usualmente, cuando se usan dos o más reactores de lecho fluidizado en serie, se mantiene en el primer reactor un intervalo de temperatura de 475 a 600°C, con lo que las reacciones 1, 2 y 3 predominan en el procedimiento de conversión. Después, los tres compuestos de óxido de uranio son transportados a un segundo reactor donde, en presencia de vapor de agua e hidrógeno, a temperaturas de 540 a 650°C, tiene lugar la reacción 4.

Aunque la reacción 4 puede tener lugar en grado limitado en el primer reactor, en el segundo lecho fluidizado predominan, sin embargo, las reacciones 2, 3 y 4, y dan como resultado la producción esencialmente estequiométrica de  $UO_2$  a partir de  $UF_6$ , en forma de partículas de hasta aproximadamente 1.000 micras de diámetro, que tienen una densidad aparente de aproximadamente 3 g/cc y una superficie específica BET de 1 a 2  $m^2/g$  para la fracción de partículas de -354 micras a + 250 micras, (es decir las partículas pasan por un tamiz de 354 micras de abertura pero son retenidas en un tamiz de 250 micras de abertura). El ensayo BET es un método normalizado basado en la absorción de nitrógeno para medir la superficie específica de un polvo.

Cómo se muestra en la figura 1, se indica



5 en general en 10 un primer reactor de lecho fluidi-  
zado, y se entiende que este reactor puede trabajar  
separada o conjuntamente con uno o más reactores adi-  
cionales, de manera similar a la expuesta en la paten-  
te EE.UU. nº 3.547.598.

10 El reactor 10 es una estructura tubular que  
tiene un eje vertical y que preferiblemente tiene una  
porción superior 12 y una porción inferior 14, pudien-  
do tener la porción superior un diámetro mayor que la  
porción inferior. La porción inferior está encerrada  
dentro de unos medios de calentamiento, tal como, por  
ejemplo, unos elementos de resistencia eléctrica 16,  
dentro de una carcasa 18. El extremo superior del  
reactor 10 está cerrado por una cubierta 20, y el ex-  
15 tremo inferior está cerrado por una cubierta 22, las  
cuales cubiertas están preferiblemente montadas de  
forma que se puedan separar, de una manera que no se  
muestra.

20 El reactor 10 tiene una entrada 24 para in-  
troducir vapor de agua precalentado e hidrógeno por  
el extremo inferior de la porción inferior 14. Aná-  
logamente, se proporciona un conducto 26 para intro-  
ducir hexafluoruro de uranio ( $UF_6$ ) en la porción  
inferior 14 del reactor 10. Con este fin, el con-  
25 ducto 26 se extiende a través de la cubierta 22, y



tiene una porción de extremo interior provista de una boquilla de distribución de gas 28. La boquilla 28 está dispuesta también por encima de una placa de distribución perforada 30, para soportar un lecho de partí-  
5 tida 32, compuesto por una mezcla de partículas de fluoruro de uranilo ( $UO_2F_2$ ) y óxido de uranio ( $UO_2$ ) antes de y durante la puesta en marcha de la reacción en lecho fluidizado.

Además, en el extremo superior del reactor  
10 se disponen medios, tal como un separador 34 de ciclón, para separar las partículas más gruesas del producto de reacción, de las partículas más finas que están suspendidas en un gas que ocupa la porción superior del reactor. Esto se consigue por rápido  
15 movimiento en espiral de la corriente de gas y partículas, procedente del conducto 46, según entra en el separador 44. Las partículas más gruesas cogidas en el separador de ciclón son devueltas a la porción inferior 14, del reactor mediante un conducto 36.

20 Un escape 38 del separador 34 lleva a las partículas de  $UO_2$  finas a través de un sistema de transferencia adecuado, e introduce las partículas finas en un segundo reactor, según se muestra en la patente de EE.UU. nº 3.547.598. El reactor 10 está provisto  
25 también de un conducto de salida de producto 40;



mediante el cual las partículas de óxido y oxifluoruro de uranio se retiran del reactor de manera usual.

5 Según la presente invención, el anterior reactor 10 de lecho fluidizado está provisto de medios para generar partículas de siembra a emplear como lecho fluidizado 32 para efectuar la reacción en el reactor 10. Aunque los medios para generar las partículas de siembra sólidas a partir de gas crudo pueden incluir cualquier reactor adecuado en el que se mezclen mezclas de vapor de agua, hidrógeno y hexafluoruro de uranio volatilizado, se ha hallado que se obtienen resultados satisfactorios por uso de un eductor o eyector 42, un separador 44, así como tuberías de interconexión 46 y 48. Preferiblemente se dispone una tolva de alimentación 50 en el extremo de salida del separador 44, para almacenar partículas de siembra. Un conducto 52, que tiene una válvula 54, se extiende entre el extremo inferior de la tolva 50 y comunica con el interior del reactor 10.

20 El eyector 42 puede ser cualquier tipo usual de eyector, tal como se muestra en "Mechanical Engineer's Handbook" (Manual del ingeniero mecánico) de Lionel S. Mark, 5ª edición, McGraw-Hill Book Co., 1951, pág. 1832, o según se muestra en "Chemical Engineer's Handbook" (Manual del ingeniero químico), John. H. Perry,

25



4ª edición, McGraw-Hill Book Co., 1963, pág. 6-29.

El eyector, que a veces se llama eductor, es un tipo especial de bomba de chorro comúnmente accionada con vapor de agua. El eyector 42 está provisto de una entrada 56 para vapor de agua e hidrógeno, así como de una entrada 58 para introducir  $UF_6$  volátil. Inicialmente, los reaccionantes gaseosos, incluyendo vapor de agua, hidrógeno y  $UF_6$ , son entremezclados dentro del eyector y reaccionan formando partículas de  $UO_2$ ,  $UO_2F_2$ ,  $U_3O_8$ , y mezclas de ellos, de tamaños variables, tal como desde menos de 1 micra hasta aproximadamente 2 micras de diámetro.

En el eyector, durante la mezcla de los reaccionantes, tienen lugar diversas reacciones, tales como las reacciones 1, 2, 3 y 4 antes expuestas. Para ese fin, la temperatura es superior al punto de rocío de la mezcla, por encima de aproximadamente  $150^{\circ}C$ . Se usa un caudal suficiente de vapor de agua e hidrógeno, por el conducto 56, para inducir una succión en la entrada 58, para arrastrar  $UF_6$  vaporizado al interior del eyector. Con tal fin, el  $UF_6$  es calentado hasta por encima de su punto de ebullición, de aproximadamente  $56^{\circ}C$ .

La mezcla de los reaccionantes está basada generalmente en la proporción molar, y se efectúa con

20 JUN. 1972



un exceso de vapor de agua e hidrógeno para la conversión del  $UF_6$ . Por ejemplo, por cada mol de  $UF_6$  se usan de 2 a 8 moles de vapor de agua y de 1 a 8 moles de hidrógeno.

5                    En la medida en que las partículas de los compuestos de uranio, cuando son formadas inicialmente en el eyector 42, tengan un tamaño máximo de partícula de aproximadamente 2 micras, son recirculadas muchas veces a través del eyector 42, la tubería 46, el separador 44 y la tubería 48, hasta que sean lo bastante grandes para ser separadas centrifugamente de la corriente en recirculación. Inicialmente casi todas las partículas son recirculadas a través del eyector. A medida que entran en el separador de ciclón 44, las partículas más finas son arrastradas hacia arriba a través de un conducto de escape 60, a una porción superior 62 del separador 44. Debido a una diferencia de presión entre la porción superior 62 y la entrada 58 del eyector, las partículas vuelven a entrar en el eyector con  $UF_6$  gaseoso sin tratar. Las partículas más finas, o finos, son arrastradas del separador, dejando que cualesquiera productos de reacción gaseosos y exceso de reaccionantes sean retirados del separador a través de un filtro 64, donde son rechazados los productos sólidos de reacción tales como  $UO_2$ ,

10

15

20

25



U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> y UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Aquellos productos gaseosos, a su vez, son transmitidos por un conducto 66 a la porción superior del reactor 10, donde siguen reaccionando y de donde los gases, agotados en uranio, son finalmente retirados por el escape 38.

5 Durante la recirculación de las partículas en el eyector 42, el U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> y UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> son parcialmente convertidos en UO<sub>2</sub>, debido a su contacto con vapor de agua e hidrógeno sin tratar calientes. Al mismo tiempo, el tamaño de las partículas crece por acreción, hasta que alcanzan un tamaño que varía entre aproximadamente 50 y aproximadamente 300 micras. En ese intervalo de tamaños, son lo suficientemente grandes para ser retiradas de la corriente gaseosa y ser recogidas en el separador de ciclón 44, y ya no pasan más a la porción superior 62 del mismo. Desde el separador 44, estas partículas grandes de UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, junto con una pequeña cantidad de otros productos de reacción, tal como U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> y UO<sub>2</sub>, caen a la tolva de alimentación 50, donde se recogen hasta que son necesarias en el reactor 10.

15 En la medida en que las partículas de siembra solo sean requeridas para facilitar la producción de los compuestos de uranio, a mayor escala, en el reactor 10, solo se acumula una cantidad suficiente

20 JUL 1972

de partículas de siembra en la tolva de alimentación 50, desde la cual son descargadas al conducto 52 por la válvula 54, a la porción inferior 14 del reactor 10. Una vez acumulado un lecho adecuado de partículas de siembra en el reactor 10, las partículas de siembra proporcionan núcleos o superficies de substrato sólido sobre los que crecen  $UO_2$ ,  $UO_2F_2$  y  $U_3O_8$  generados dentro del depósito del reactor y las partículas. El tamaño medio de las partículas de  $UO_2$  producidas en el reactor 10, y que salen del reactor por el conducto 40, es del orden de 250 micras.

La invención será ilustrada ahora por el siguiente ejemplo, refiriéndose los numerales de referencia a la disposición de reactor de lecho fluidizado del dibujo adjunto, antes descrita.

EJEMPLO  
=====

La reacción de  $UF_6$ , vapor de agua y  $H_2$  transcurrió en fase vapor, con 5 moles de vapor de agua y 4 moles de hidrógeno por cada mol de  $UF_6$ , en un eyector tal como el que se muestra en el dibujo adjunto, a una temperatura de 160°C. El producto sólido de la reacción inicial tenía un tamaño de partícula extrema-



damente pequeño, razón por la que fué excluído de ser usado directamente como substrato necesario en el procedimiento de conversión directa en lecho fluidizado (PCLF). Se construyó un separador de ciclón 44 de manera que separase partículas iguales o mayores que un tamaño previamente determinado, tal como aproximadamente 100 micras, siendo de 50 a 300 micras de diámetro el intervalo utilizable como partículas de siembra para el reactor de lecho fluidizado. Por tanto, las partículas muy finas del producto de reacción inicial abandonaron el separador en la descarga de gas y entraron en la porción superior o cámara de filtro, desde donde fueron recirculadas con una parte de la corriente de gas a la zona de reacción, por la tubería de recirculación. La recirculación fué inducida primordialmente por el eyector, debido a la succión sobre la entrada de  $UF_6$ .

El exceso de gases producto de reacción, tal como  $HF$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  y vapor de agua, fué descargado, por filtros de metal porosos, a la cámara de reacción en lecho fluidizado. Las partículas finas del producto de reacción fueron retenidas y recirculadas a través del eyector 42 un cierto número de veces. A medida que las partículas fueron recirculadas, crecieron hasta un tamaño deseado previamente determinado, por

20



deposición adicional de sólidos sobre ellas en la  
cámara de reacción, y finalmente alcanzaron un tama-  
ño tan grande que un rápido movimiento en espiral en  
el ciclón 44 las arrojó de la corriente de gas contra  
5 las paredes 44, por las que resbalaron, y fueron des-  
cargadas del fondo del separador de ciclón al depósito  
de almacenamiento 50, y luego fueron transportadas al  
reactor de lecho fluidizado por accionamiento de la  
válvula 54 del conducto 52.

10 Por tanto, se proporciona un método para  
producir lechos de siembra de partículas de caracte-  
rísticas de fluidización y químicas adecuadas, indu-  
ciendo la recirculación de productos de reacción só-  
lidos finos de óxido de uranio, procedentes de una  
15 reacción en fase gaseosa, a través de la zona de  
reacción hasta que se obtiene un tamaño de partícula  
adecuado. El sistema incluye un método para dividir  
continuamente el producto de la zona de reacción en  
dos fracciones, una fracción fina para recirculación  
20 y una fracción más gruesa del tamaño deseado para uso  
como lecho de partida.

Esta solicitud que corresponde a la presen-  
tada en los Estados Unidos de América, el 21 de Junio  
de 1.971, bajo el número 155.079, se acoge a los be-  
25 neficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre



propiedad industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 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:

15 1.- Procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en partículas de dióxido de uranio de tamaño controlado para uso en un reactor de lecho fluidizado, que comprende: (a) hacer reaccionar preliminarmente  
20 hexafluoruro de uranio con vapor de agua e hidrógeno, en una zona de reacción, para formar productos de reacción gaseosos y productos de reacción sólidos, incluyendo partículas de siembra de tamaños variables, de óxidos y oxifluoruros de uranio; (b) separar los  
25 productos de reacción gaseosos de las partículas de siembra, así como las partículas más pequeñas de las partículas más grandes; (c) recircular las partículas de siembra más pequeñas a través de la zona de reacción, con mezclas subsiguientes añadidas de vapor de agua,

12.6.72



hidrógeno y hexafluoruro de uranio, para hacer crecer a partículas de siembra mayores las más pequeñas; y (d) introducir las partículas de siembra mayores separadas en un reactor de lecho fluidizado, con lo que proporcionan núcleos sobre los que tiene lugar la formación continua de compuestos sólidos de uranio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde las partículas de siembra de compuestos de uranio son recirculadas repetidamente hasta que alcanzan un tamaño de partícula de al menos aproximadamente 50 micras.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde las partículas de siembra mayores son retiradas de una mezcla de partículas de tamaño variable, por movimiento rápido en espiral de la mezcla, con lo que sólo las partículas de siembra mayores están disponibles para la etapa (d), y las partículas de siembra menores son recirculadas.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, donde los productos de reacción sólidos de partícula fina recirculados son inyectados, con  $UF_6$ , en una corriente en movimiento de mezcla de vapor de agua e hidrógeno, en la etapa (a).

5.- Procedimiento según cualquiera de las,

12.6.72



reivindicaciones 1 a 4, donde la mezcla consiste esencialmente en hexafluoruro de uranio, vapor de agua e hidrógeno, en proporción de 1 mol:2 a 8 moles:1 a 8 moles.

5                   6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura de la mezcla de  $UF_6$ , vapor de agua e hidrógeno en la etapa (a) es mayor que el punto de rocío de la mezcla.

10                   7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la reacción preliminar entre hexafluoruro de uranio, vapor de agua e hidrógeno, para formar partículas de siembra de compuesto de uranio, tiene lugar en un eyector.

15                   8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde la separación de los productos de reacción gaseosos de las partículas de siembra de dióxido de uranio tiene lugar en un separador de ciclón, desde el cual las partículas de siembra finas son recirculadas al eyector, y las partículas de siembra más grandes son descargadas.

20                   9.- Procedimiento para convertir hexafluoruro de uranio en partículas de dióxido de uranio de tamaño controlado para uso en un reactor de lecho fluidizado.

25                   Tal y como se ha descrito en la Memoria

12.6.72

20 JUN 1972

que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

5

Madrid,

P. A.

20 JUN. 1972

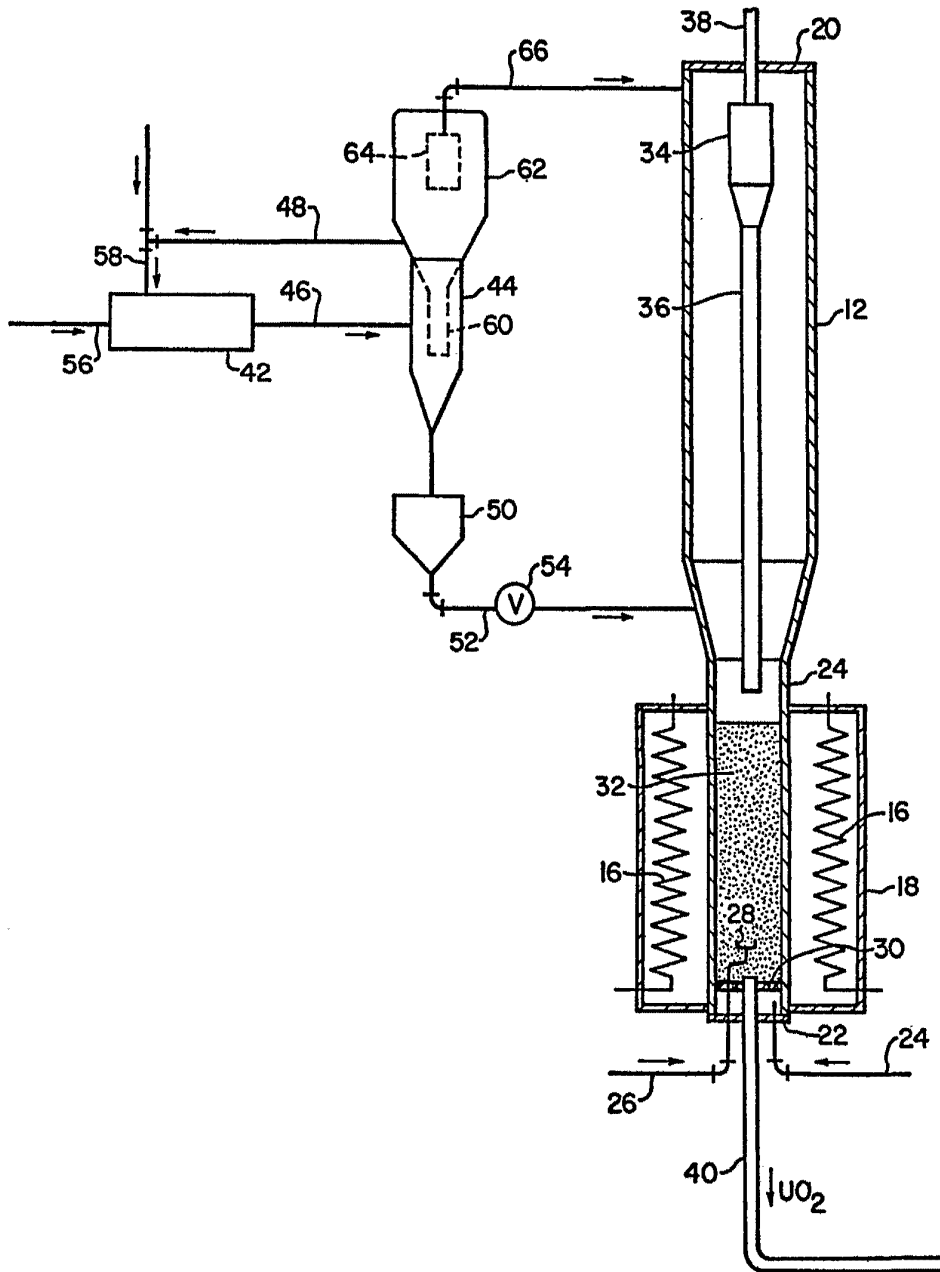
Alberto de Elizaburu  
For Forster

- 20 -

12.6.72  
ACV.



20 JUN 1952



Alberto de Alzaburu  
Per Podar