

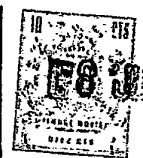
427123



## memoria descriptiva

CO7B 9/00 //  
CO1G 43/02

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	General Electric Company -Sociedad EE.UU.-
RESIDENCIA Y DOMICILIO	Schenectady N.Y. 12305 1 River Road (EE.UU.).
<input type="checkbox"/> OBJETO	" Procedimiento para la deshalogenación de una composición conteniendo impurezas de haluros".
Prioridad	Solicitud Patente USA Nº 381.875 del 23.7.73.
Inventores	1.- Leonard Nathan GROSSMAN. (Ambos norteamericanos). 2.- Donald Albert BRIGHAM.



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

La presente patente se refiere a un procedimiento para la deshalogenación de una composición conteniendo impurezas de haluros y representa una mejora más específica de la anterior patente de invención española nº. 392.907 por "procedimiento de deshalogenación de una composición conteniendo oxihaluros metálicos".

En el pasado se han preparado óxidos metálicos (cerámicos) a partir de haluros metálicos, haciendo reaccionar haluros metálicos con agua para hidrolizar el haluro metálico y formar una solución en agua del haluro metálico y un ácido. Una de las ejecuciones de la técnica anterior consistía en convertir el resultante oxihaluro metálico en el óxido metálico deseado, calentando en una atmósfera reductora, para deshalogenación.

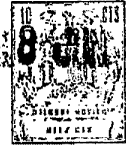
Un procedimiento específico, particularmente importante en la producción de dióxido de uranio enriquecido, se realiza convencionalmente por un proceso de difusión de gas, comprendiendo haluros de uranio, de modo que es necesario convertir el haluro de uranio en óxido. La práctica corriente para convertir hexafluoruro de uranio en dióxido de uranio, por ejemplo, emplea la hidrólisis de hexafluoruro de uranio para dar una solución de fluoruro de uranio y fluoruro de hidrógeno, de la que se precipita diuranato de amonio por adición de amoníaco. Después de filtración, el diuranato de amonio, de alto contenido de iones de fluoruro, se disuelve en ácido nítrico, con descontaminación de fluoruro de la solución resultante de nitrato de uranio, realizada por extracción de disolvente. De la resultante solución de nitrato de uranio purificado, se precipita diuranato de amonio y después se calcina para dar



1  $U_3O_8$  que, a su vez, se reduce con hidrógeno para dar dióxido  
de uranio con una alta concentración de iones de fluoruro, es  
tando combinados los iones de fluoruro frecuentemente con el  
5  $UO_2$  para dar fluoruro de uranio ( $UO_2F_2$ ).

5 Otro procedimiento para deshalogenación de oxihaluros  
metálicos utiliza atmósferas calentadas de hidrógeno hechas  
pasar por encima de un lecho de oxihaluro metálico. Para desha  
logenar un oxihaluro metálico, tal como oxifluoruro de uranio,  
cuando se usa hidrógeno, se necesita una temperatura, que ex-  
cede de alrededor de 1093°C para tener un régimen práctico de  
10 deshalogenación. Tal temperatura produce indeseables propieda  
des en la resultante cerámica, incluyendo la pérdida de la ha  
bilidad para hacer cuerpos cerámicos compactados densos a par  
15 tir del polvo resultante, debido a la muerte del polvo (pérdi  
da del área de superficie del polvo) a la temperatura requeri  
da para el procedimiento de deshalogenación. Con el fin de re  
bajar la temperatura, para producir una deshalogenación con  
éxito de oxihaluros metálicos, se ha usado una atmósfera de  
20 hidrógeno húmedo, que tiene el efecto de incrementar el régi  
men de deshalogenación a cualquier temperatura dada, cuando se  
compara con el uso de hidrógeno seco. Esto también tiene un  
efecto práctico para rebajar la temperatura requerida para con  
seguir un régimen práctico de deshalogenación de un oxihaluro  
25 metálico. El procedimiento de deshalogenación usando hidróge  
no húmedo, da economías de operación y una actividad incremen  
tadas del polvo, porque hay mayor habilidad para que el polvo  
sea compactado y sinterizado para formar estructuras densas.

30 Se describen métodos mejorados para la conversión de  
haluro de uranio, tal como hexafluoruro de uranio en óxido de



1 uranio por reacción de fase de gas de hexafluoruro de uranio,  
en la solicitud de patente de EE.UU., pendiente simultáneamen  
te, serie número 77.446, titulada "procedimiento para producir  
5 composiciones ricas en dióxido de uranio a partir de hexaflu  
ruro de uranio" presentada el 2 de octubre de 1970 a nombre de  
W.R. DeHollander y A.G. Dada y transferida al mismo titular del  
presente invento. Brevemente, este procedimiento puede resumir  
se como un método para preparar una composición rica en dióxi  
do de uranio, a partir de hexafluoruro de uranio, en un reactor,  
10 definiendo una zona de reacción en presencia de una llama ac  
tiva, comprendiendo las etapas de:

(a) Introducir un primer reactante gaseoso, compren  
diendo una mezcla de hexafluoruro de uranio y un gas portador  
conteniendo oxígeno, en la zona de reacción,

15 (b) Introducir separadamente un segundo reactante ga  
seoso, comprendiendo un gas reductor, en la zona de reacción y

(c) Introducir separadamente un gas de escudo protec  
tor en la zona de reacción entre el primer reactante gaseoso  
y el segundo reactante gaseoso, que impide temporalmente el  
mezclado sustancial y la reacción entre el primero y segundo  
20 reactante gaseoso, hasta que ocurra suficiente difusión trans  
versal de los reactantes, según van pasando los reactantes a  
través de la zona de reacción.

25 Otro procedimiento se describe en la solicitud de  
patente de EE.UU. pendiente, serie nº 131.685, titulada "Pro  
cedimiento de post oxidación para composiciones ricas en dió  
xido de uranio" presentada el 6 de abril de 1961 a nombre de  
A.G. Dada, W.R. DeHollander y R.J. Sloat y transferida al mis  
30 mo titular del presente invento. Brevemente, este procedimien



1 to puede resumirse como un método para preparar una composición rica en óxido de uranio, a partir de hexafluoruro de uranio, en una zona de reacción en presencia de una llama activa, comprendiendo las etapas de:

5 (a) Introducir un primer reactante gaseoso comprendiendo una mezcla de hexafluoruro de uranio y un gas portador conteniendo oxígeno, en la zona de reacción,

(b) Introducir separadamente un segundo reactante gaseoso, comprendiendo un gas reductor, en la zona de reacción,

10 (c) Introducir separadamente un gas de escudo protector dentro de la zona de reacción entre el primero y el segundo reactante gaseoso, que impide temporalmente sustancialmente la mezcla y reacción entre el primero y segundo reactantes gaseosos hasta que ocurra suficiente difusión transversal de los reactantes según van pasando los reactantes a través de la zona de reacción y

15 (d) Introducir un tercer reactante gaseoso, comprendiendo gas conteniendo oxígeno, en contacto con la composición en partículas, rica en dióxido de uranio y convirtiendo por ello el gas reductor residual, en la zona de reacción, a una forma oxidada, y oxidando la composición rica en dióxido de uranio a un óxido de uranio más alto.

20 El polvo producido en la práctica del procedimiento de la solicitud de patente de EE.UU. serie nº 77.446 es en su mayor parte dióxido de uranio o precursores de dióxido de uranio, siendo el resto ampliamente impurezas de fluoruro e incluyendo algunos como  $UF_4$ ,  $U_3O_8$ ,  $U_4O_9$ ,  $UO_2F_2$  y sus mezclas. El polvo, producido en la práctica del procedimiento de la solicitud de patente de EE.UU. serie nº. 131.685, es en su mayor parte de óxidos de uranio ( $U_3O_8$ ,  $U_2O_5$ ,  $U_4O_9$  y sus mezclas



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

con o sin algún  $UO_2$ ) o precursores de óxidos de uranio, siende el saldo ampliamente de iones de fluoruro en la forma de hidrógeno y otros compuestos conteniendo uranio y fluor, que se creen que incluyen  $UF_4$ ,  $UF_6$ ,  $UO_2F_2$  y sus mezclas.

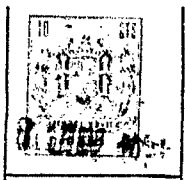
Por lo tanto, es deseable usar un procedimiento de baja temperatura para conseguir un régimen práctico y rápido para deshalogenar composiciones, tales como composiciones de óxido de uranio conteniendo impurezas de haluro, incluyendo impurezas de haluro metálico, tales como fluoruros de uranio y oxifluoruros de uranio. El procedimiento de deshalogenación a temperatura inferior permitirá el tratamiento de polvos de óxido de uranio por conversión de fase de gas, de modo que estos polvos tengan una actividad de polvo todavía mayor, mayores economías de operación y estructuras más densas después de haberse compactado y sinterizado los polvos.

Se han conseguido regímenes mejorados de deshalogenación de composiciones conteniendo haluro, usando una atmósfera conteniendo alcohol vaporizado, en un alcance de temperatura inferior, para la deshalogenación con éxito de éstas composiciones, que la practicada en la técnica anterior.

Es un objeto del presente invento obtener una rápida deshalogenación de las composiciones conteniendo impurezas de haluro a temperaturas inferiores a las practicadas en la técnica anterior para producir un polvo cerámico teniendo una alta área de superficie.

Es otro objeto del presente invento utilizar atmósferas de alcohol vaporizado con o sin un segundo gas en la deshalogenación de composiciones conteniendo impurezas de haluro.

Un objeto particularmente preferido del presente inven



1

vento es la defluoración de óxidos metálicos, especialmente óxidos de uranio por atmósferas de alcohol vaporizado con o sin un segundo gas en una zona de reacción calentada.

5

Otros objetos y ventajas de este invento resultarán aparentes para una persona experta en la técnica al leer la siguiente memoria descriptiva con referencia a la adjunta figura y de las reivindicaciones anexas.

10

En los dibujos, la fig. adjunta presenta una forma esquemática de un procedimiento, que utiliza atmósfera conteniendo alcohol vaporizado conteniendo impurezas de haluro.

15

Ahora se ha descubierto que las composiciones, conteniendo impurezas de haluro, puede deshalogenarse con éxito y rápidamente a temperaturas preferentemente por debajo de alrededor de 871° C en una atmósfera conteniendo alcohol vaporizado. El régimen de deshalogenación, conseguido con las atmósferas conteniendo alcohol vaporizado, es equivalente a las prácticas de la técnica anterior utilizando hidrógeno húmedo a temperaturas superiores a 1.600° F, que producían pérdida de área de superficie (muerte) del polvo deshalogenado. Este sorprendente descubrimiento permite la realización de una cualidad mejorada en la deshalogenación de composiciones metálicas de óxido conteniendo impurezas de haluro y permite la producción de polvos de óxido metálico, teniendo área de superficie incrementada. El procedimiento de este invento produce polvos de óxido metálico más activos, porque no ha habido ninguna apreciable pérdida de área de superficie durante la deshalogenación.

25

Según se usa en esta memoria descriptiva, el término de haluro incluye los elementos no metálicos en forma combinada del séptimo grupo del sistema periódico, de iones de fluoruro, cloru

30



1

5

10

15

20

25

30

ro, bromuro, y yoduro. El componente de haluro puede incluir una mezcla de los iones precedentes y puede incluir oxihaluros. Los iones metálicos, combinados con el haluro u oxihaluro, pueden ser de una especie o mezcla de varias especies incluyendo las mezclas representativas, uranio con plutonio, gadolinio, hierro, etc. Haluros representativos, en la práctica incluyen  $UF_4$ ,  $UF_6$ ,  $HF$ , soluciones sólidas, bien sea de  $UF_4$  ó  $UF_6$ , ó en ambos óxidos de uranio  $PuF_4$ ,  $PuF_2$ ,  $(U, Pu)F_4$ ,  $(U, Pu)F_2$ , soluciones sólidas de  $(U, Pu)F_4$  en una mezcla de óxido de uranio y óxido de plutonio,  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $WCl_4$ ,  $WF_4$ ,  $GdCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlF_3$  y  $WCl_2F_2$ . Oxihaluros metálicos representativos, deshalogenados en la práctica de este invento incluyen  $UO_2F_2$ ,  $UO_2F$ ,  $UOF_2$ , soluciones sólidas de  $UOF_2$  en  $UO_2$ , soluciones sólidas de  $UO_2F_2$  en  $U_3O_8$ ,  $PuOF_2$ ,  $PuOF$ ,  $(U, Pu)O_2F_2$ , soluciones sólidas de  $(U, Pu)O_2F_2$  en una mezcla de dióxido de uranio y óxido de plutonio,  $TiOCl_2$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $GdOCl$ ,  $SiOCl_2$ ,  $WO_2F_2$ ,  $AlOCl$ ,  $AlOF$  y  $WOClF$ .

Las composiciones, conteniendo impurezas de haluro, pueden incluir uno o varios otros componentes, tales como cerámicas incluyendo los óxidos de uranio, especialmente dióxido de uranio, óxido de plutonio, óxido de gadolinio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, una mezcla de dióxido de uranio con una o varias cerámicas tales como óxido de plutonio y óxido de gadolinio, etc.

Las atmósferas conteniendo alcohol gaseoso pueden incluir uno o varios alcoholes alifáticos vaporizados, de la fórmula general,  $C_nH_{2n}HOH$ , donde n es un número entero de 1 a 10, inclusive, incluyendo, como metanol representativo ( $CH_3OH$ ), etanol ( $C_2H_5OH$ ), n-propilo ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ), isopropilo ( $CH_3CHOHCH_3$ ), n-butilo ( $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ ), butilo secundario ( $CG_3$



1  $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ ), butilo terciario  $((\text{CH}_3)_3\text{COH})$ , n-pentilo  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$   
2  $\text{CH}_2\text{OH})$ , isopentilo  $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ , pentilo terciario  $(\text{CH}_3$   
3  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2)$ , n-hexilo  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH})$ , n-heptilo  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$   
5  $\text{CH}_2\text{OH})$ , n-octilo  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH})$ , n-nonilo  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH})$   
y n-decilo  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH})$ . Mientras que el costo es más alto,  
otros alcoholes, donde n-es mayor que 10, pueden utilizarse,  
y otros compuestos, conteniendo un grupo de hidroxilo, tales co  
como los alcoholes aromáticos, pueden emplearse.

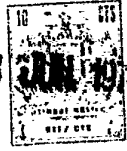
Las atmósferas conteniendo alcohol, también pueden i  
10 incluir componentes gaseosos adicionales (como se usa aquí,  
"segundo gas") bien sea sirviendo como un portador para el al  
cohol, no siendo el portador reactivo con la composición, que  
se está deshalogenando y siendo inerte a la reacción de des-  
halogenación o sirviendo como un portador activo de deshalo-  
15 genación en la atmósfera. Son representativos de los portado  
res, inertes a la reacción de deshalogenación, nitrógeno, he  
lio, neón, argón, criptón, xenon y mezclas de los precedentes.  
Representativos de los componentes activos de deshalogenación  
mezclados con el alcohol vaporizado son los gases reductores,  
tales como hidrógeno seco, hidrógeno húmedo, amoniaco disocia  
20 do y mezclas de los precedentes. También se contempla en este  
invento que puedan utilizarse mezclas de los precedentes por  
tadores no reactivos y de los portadores activos de deshaloge  
nación según este invento con el alcohol vaporizado tal como  
en una mezcla con alcohol vaporizado de nitrógeno e hidrógeno  
25 o argón y amoniaco disociado.

Mientras puede emplearse cualquier temperatura, que  
consiga la deshalogenación utilizando hornos calentados, que  
reciban la atmósfera conteniendo alcohol, la temperatura está  
generalmente por debajo de alrededor de  $871^\circ\text{C}$  y preferentemen  
te por debajo de alrededor de  $593^\circ\text{C}$ ; donde se desea tener pol  
30



1 polvo de elevada área de superficie, siendo el alcance de tem-  
peratura desde alrededor de 600 hasta alrededor de 871°C y sien-  
do un alcance preferido de temperatura de alrededor de 316 has-  
ta 593°C. Este alcance da un rápido régimen de deshalogenación,  
5 mientras se conserva una elevada área de superficie del polvo  
deshalogenado. En general, cuanto más alta sea la temperatura  
usada, tanto mayor será el régimen de deshalogenación consigui-  
do, con mayor contenido de impureza de hidrocarburo del polvo  
deshalogenado. Cuanto menores sean las temperaturas en el alcan-  
ce precedente, tanto más elevadas serán las áreas de superficie  
10 del polvo defluorado. Cuando la atmósfera usada en el horno  
contenga sólo alcohol vaporizado, puede utilizarse una tempera-  
tura más alta hasta alrededor de 1.600° F para la etapa de des-  
halogenación sin pérdida de actividad del polvo deshalogenado  
con un alcance particularmente preferido de la temperatura sien-  
do de alrededor de 649 hasta alrededor de 871°C. De nuevo el  
15 régimen de deshalogenación y el área de superficie del polvo  
deshalogenado varían con la temperatura particular en el alcan-  
ce precedente, según se ha indicado arriba.

Si fuera particularmente deseable evitar cualquier  
20 pérdida de área de superficie del polvo, que se está deshalo-  
genando, una etapa preliminar consiste en deshidratar el pol-  
vo a un contenido de humedad de menos de alrededor de  $10^{15}$  mo-  
léculas de agua por centímetro cuadrado de área de superficie  
(o menos de alrededor de  $3 \times 10^{-8}$  gramos por centímetro cua-  
drado) antes de la deshalogenación. La etapa secadora puede  
25 practicarse calentando el polvo en el alcance de temperatura  
de alrededor de 93 hasta alrededor de 399°C durante alrededor  
de 15 minutos hasta aproximadamente 5 horas bajo atmósfera se-  
ca, tal como en un vacío, nitrógeno, helio, neón, hidrógeno,



1 amoniaco disociado, argón, aire, oxígeno y mezclas de los -  
precedentes. Es deseable la agitación del polvo durante la  
deshidratación.

5 Para conseguir la deshalogenación, el polvo, o bien  
puede colocarse en un horno frío y llevarse el alcance de tem-  
peratura arriba presentado bajo la atmósfera conteniendo al-  
cohol, o el polvo puede ser arrastrado en un recipiente a tra-  
vés de un horno mantenido en el arriba mencionado alcance de  
10 temperatura, bajo la atmósfera conteniendo alcohol. Si el pol-  
vo resultante debe estar libre de residuos de hidrocarburo,  
se practica una subsiguiente etapa calentadora de desalcoho-  
lación en el alcance de 667 a 899°C, en una atmósfera libre  
de vapores de alcohol, tal como una atmósfera reductora de  
hidrógeno, hidrógeno seco, amoniaco disociado o sus mezclas.  
15 Esta etapa subsiguiente se mencionará seguidamente como desal-  
coholación del polvo deshalogenado.

Los polvos han sido deshalogenados con éxito en le-  
chos estáticos usando hornos de atmósfera controlada. El ré-  
gimen de deshalogenación se incrementa donde el polvo es agi-  
tado durante el tiempo, en que se encuentra en el horno, sien-  
do una práctica representativa el usar un horno de lecho ro-  
20 tativo para agitar uniformemente la composición, que contie-  
ne el oxihaluro metálico, que debe ser deshalogenado.

Donde la atmósfera mantenida en el horno contenga  
sólo alcohol sin un segundo gas, el alcohol es vaporizado ca-  
25 lentando un depósito de alcohol, de modo que un régimen de  
flujo del vapor de alcohol sea suficiente para mantener una  
atmósfera deshalogenadora fresca en el horno. Donde se mez-  
cle un segundo gas con el vapor de alcohol, tal como un gas  
inerte de nitrógeno, helio, aire, oxígeno, neón, argón, crip-  
tón, xenón o sus mezclas, o un gas reductor tal, como hidró-  
30 geno seco, hidrógeno húmedo, amoniaco disociado o sus mezclas,



1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
  
  
  
30

el segundo gas se mezcla con el alcohol, por ejemplo, haciendo burbujear a través del alcohol, a temperatura ambiente y después se introduce en el horno. Presiones parciales representativas para el vapor de alcohol en el horno, cuando se mezclan con un segundo gas, están en el alcance de alrededor de 10 a alrededor de 80 torr, preferentemente alrededor de 20 a 60 torr, dependiendo del alcohol particular, que se esté empleando, y la presión del segundo gas es de alrededor de una atmósfera. Por ejemplo, donde se use metanol, la presión de alcohol se mantiene a alrededor de 60 torr y donde se use isopropanol, la presión de alcohol se mantiene a alrededor de 20 torr. La presión de alcohol en el horno puede incrementarse o disminuirse calentando o refrigerando el depósito de alcohol. La presión de alcohol, mantenida en el sistema deshalogenador, no es crítica para la puesta en práctica del procedimiento. Donde se use sólo vapor de alcohol como atmósfera del horno, la presión de alcohol en el horno es de alrededor de una atmósfera.

La cantidad de alcohol usado para efectuar la reacción de deshalogenación en la práctica, es desde alrededor de 3 hasta alrededor de 7 moles, preferentemente alrededor de 5 moles, de alcohol por mol de ión de haluro. La cantidad de exceso de alcohol en el sistema de deshalogenación está relacionada con el grado de agitación del polvo y puede reducirse por el uso de agitación del polvo.

Los alcoholes empleados en la práctica de este invento son alcoholes del grado reactivo de fuentes embotelladas de baja impureza (menos de 0,5% de peso de impurezas). El segundo gas (gases inertes o gases activos) contiene generalmente menos de 100 partes por millón de todas las impurezas.



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Haciendo referencia ahora a la figura, se ilustra en la misma un horno 10, tal como un horno calentado inductivamente, teniendo un crisol de muestra 11 alojando un polvo 12, que contiene impurezas de haluro. La temperatura del horno se determina por el termopar envainado 13 con conductores 14 de termopar, que están conectados al potenciómetro 15 y conductores 16 de termopar conectados al indicador de temperatura 17 y fuente de energía variable 18. El indicador 17 controla la cantidad de energía desde la fuente 18 de energía, que se transmite en la línea 19 al horno 10. Un segundo gas, tal como desde el cilindro 20 ó desde el cilindro 34 ó desde ambos cilindros se alimenta a través de la línea 21, tal como se controla por el medidor de flujo 22 por medio de la línea 23 a un generador 24 de vapor de alcohol cuando las válvulas 26 y 31 están cerradas y las válvulas 27 y 28 están abiertas. El generador 24 de vapor de alcohol puede ser un depósito de alcohol calentado o no calentado y esta disposición da una mezcla de alcohol y del segundo gas. La temperatura del alcohol se muestra por el termómetro 25. El segundo gas puede ser un gas inerte o hidrógeno, hidrogeno húmedo, amoniaco disociado o mezcla de los precedentes. En la práctica, un cilindro 34 podría ser un portador activo de deshalogenación, tal como hidrógeno y el otro cilindro 20 podría ser un portador no reactivo, tal como argón. Donde solamente el segundo gas deba hacerse circular hacia la cámara 30 del horno, las válvulas 27 y 28 están cerradas mientras las válvulas 26 y 31 están abiertas. Esta disposición se usa donde el polvo conteniendo impurezas de haluro sea deshidratado antes de ser deshalogenado. Puede usarse una válvula adicional 29 para impedir que entre aire en el horno, cuando esté abierta la línea 21 (por ejemplo, para añadir un nuevo cilindro 20 o un nuevo cilindro 34 a la línea). Los gases, que salen del horno, se hacen pasar



1 a través de la unidad 32 de recuperación de gas de haluro y el quemador 33 de hidrógeno y después se sueltan al aire, según se indica con la letra A.

5 Los procedimientos puestos en práctica en este invento se discutirán con referencia a la figura. Donde se desee una desecación o deshidratación preliminar del polvo, el crisol 11 alojando el polvo 12 se sitúa en el horno, y las válvulas 27 y 28 están cerradas estando las válvulas 26 y 31 en una posición abierta. Una fuente de gas, tal como del cilindro 20 ó del cilindro 34 ó de ambos, se conduce medidamen  
10 te en la línea 21, a través de un medidor de flujo 22. El gas pasa a través de la línea 32 al horno 10, que es calentado a una temperatura en el alcance de alrededor de 93 a 399°C. Esta etapa de desecación se realiza durante alrededor de 15 minutos hasta aproximadamente 5 horas dependiendo del tamaño  
15 del lote, y esta etapa preserva al área de superficie del polvo, de modo que el mismo pueda ser sinterizado a estructuras muy densas.

20 Cuando se ha completado la etapa de desecación o si no se estima que sea necesaria ninguna etapa de desecación, se cierran las válvulas 26 y 31, teniendo abiertas las válvulas 27, 28 y 29, y un segundo gas, tal como desde el cilindro 20 ó desde el cilindro 34 ó desde ambos cilindros, se alimenta a través de la línea 21 al medidor de flujo 22, dentro de la línea 23 hacia el generador 24 de vapor de alcohol y después a la cámara 30 del horno. El horno se mantiene a la deseada  
25 temperatura de deshalogenación en el alcance desde alrededor de 316 hasta alrededor de 871°C. El generador 24 de vapor de alcohol, se mantiene a una temperatura en el alcance desde alrededor de 10 hasta alrededor de 23,9°C para producir una atmósfera de alcohol casi saturada, que se introduce en el  
30 horno. El gas se hace pasar hacia el horno hasta que la con



1 centración de ión de haluro se elimine desde el polvo 12, lo que en la práctica ha requerido desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15 horas dependiendo del tamaño del lote y de si el polvo es agitado.

5           Donde deba introducirse en la cámara 30 del horno solamente vapor de alcohol, sin un segundo gas, se desconectan los cilindros de gas 20 y 34 y se cierran las válvulas 26, 27 y 31, mientras que se dejan abiertas las válvulas 28 y 29. El horno 10 es calentado a una temperatura en el alcance desde alrededor de 649 hasta alrededor de 871°C. El generador de vapor de alcohol es calentado a una temperatura en el alcance desde alrededor de 66 hasta alrededor de 121°C -  
10 para dar un régimen de flujo deseado de alcohol hacia el horno en el alcance desde alrededor de 1 hasta alrededor de 200 litros por hora.

15           Si las especificaciones cerámicas requieren un óxido metálico, libre de residuos de hidrocarburo, la fuente de gas desde el cilindro 34, que puede ser un gas reductor, tal como hidrógeno o amoníaco disociado, se hace pasar a través de la línea 32 al horno 10 estando cerradas las válvulas 27 y 28 y estando abiertas las válvulas 26, 29 y 31. El horno 10  
20 se mantiene a una temperatura en el alcance de alrededor de 677 hasta alrededor de 899°C hasta alrededor de 60 minutos para asegurar la eliminación de los residuos de hidrocarburo desde las composiciones cerámicas.

25           Um producto de óxido estequiométrico, por ejemplo, para un producto de dióxido de uranio, en que la proporción de átomos de oxígeno a átomos de metal es sustancialmente de 2,00:1, puede producirse o mantenerse durante la refrigeración del producto de óxido deshalogenado, cuando una fuente de gas, tal como 20 es una atmósfera reductora. Tal atmósfe  
30



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

ra puede consistir en hidrógeno en el caso de óxidos de uranio. En una práctica preferida de este invento se emplea propil alcohol como alcohol vaporizado, ya que no se encuentran residuos de hidrocarburo sobre el polvo deshalogenado.

Se ofrece el siguiente ejemplo para mostrar un procedimiento representativo del invento, explicado según se efectúa para deshalogenar composiciones conteniendo impurezas de haluro. El siguiente ejemplo se cita como representativo de la enseñanza de este procedimiento y de ningún modo sirve para limitar la enseñanza de este invento.

EJEMPLO 1.

25 g. de polvo de óxido de uranio, producido de acuerdo con el procedimiento de la solicitud de patente de EE.UU. nº 77.446, se colocan en un crisol de acero inoxidable del tipo 304, para defluoración en un lecho estático, en un horno de atmósfera controlada, teniendo una mufla de acero inoxidable del tipo 304 con un diámetro de 3,31 cm. El horno y la disposición de los gases son similares a lo ilustrado en la figura, teniendo el horno bridas Varian Conflat soldadas sobre los extremos. El gas portador para el alcohol es hidrógeno embotellado y las líneas conductoras de gas están dispuestas de modo que el hidrógeno pueda pasar al lado del generador de vapor de alcohol que había sido mantenido a  $10 \pm 15^\circ$  C durante todo el tiempo, en que se estaba introduciendo vapor de alcohol en el horno. Fueron medidas las temperaturas del horno con un termopar de Chromelalumel, revestido con acero inoxidable, situado en el interior de la mufla del horno, directamente encima del polvo. El gas, que sale del horno, se dirige a través de un aparato de titulación de hidróxido de potasio, después en un espectrómetro de masa y un retén de frío, refrigerado con nitrógeno líquido. El efluente de gas desde el retén de frío, después se quema en aire.



1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

El polvo usado en este Ejemplo fue sometido a varios ensayos para determinar la estructura y la naturaleza de las impurezas. La lixiviación del polvo en agua extrae los constituyentes solubles en agua de uranio y fluoruro y sugiere la presencia de  $UO_2F_2$  en este compuesto. Microscopía electrónica de barrido ha dado por resultado el tamaño de partícula, la forma de partícula y la relación de una partícula con las partículas adyacentes. El análisis espectrográfico de masa ha dado por resultado los iones metálicos particulares presentes en el polvo, principalmente los isótopos de uranio. La titulación del ácido libre, lixiviado desde el polvo en una solución de agua, ha indicado la presencia de fluoruro de hidrógeno. La difracción de rayos X ha mostrado líneas de traza de varios compuestos incluyendo  $UO_2$ ,  $UO_3$ ,  $U_4O_9$ ; la presencia de oxifluoruro de uranio y ligeras indicaciones de  $UF_4$  y  $UF_6$ . La determinación de la proporción de oxígeno a uranio, antes y después de la lixiviación con agua, ha identificado la presencia de varios compuestos incluyendo  $UO_2$ ,  $UO_2F_2$ ,  $UF_4$ ,  $UO_3$  y  $U_4O_9$ . Se ha encontrado que el polvo contenía 3,9% de peso de fluoruro.

El horno se calienta durante un periodo de 30 minutos a  $188^\circ C$  mientras se hace pasar hidrógeno a través del horno para deshidratar el polvo. El horno entonces se calienta durante un periodo de 10 minutos a  $410^\circ C$  y se hace burbujear hidrógeno a través del generador de vapor de alcohol conteniendo metanol (que se mantiene a  $10 \pm 15^\circ C$  durante 3 horas para defluorar el polvo). El horno se calienta a  $649^\circ C$  durante un tercio de hora mientras recibe como hidrógeno para eliminar residuos de hidrocarburo desde el polvo. La muestra se enfría en



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

el horno bajo la atmósfera de hidrógeno y se aleja del horno. El polvo resultante fue dióxido de uranio teniendo una área de superficie de  $10,2m^2$  por gramo y un contenido de ión de fluoruro por debajo de 150 partes por millón. El área de superficie fue medida por la práctica normalizada de absorción de nitrógeno (técnica de Brunauer-Emmett-Teller).

Como resultará evidente para los expertos en la técnica, pueden introducirse varias modificaciones y variaciones en el método aquí descrito. De acuerdo con esto, la intención es que el invento se considere de la manera más amplia posible dentro de la idea y del alcance, que se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-  
-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-  
-O-O-O-O-



1

N O T A

5

1. Procedimiento para la deshalogenación de una composición conteniendo impurezas de haluros caracterizados por comprender la etapa de calentar la composición a una temperatura en el alcance desde alrededor de 316°C hasta alrededor de 871°C en una atmósfera deshalogenadora comprendiendo un alcohol vaporizado.

10

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera controlada incluye un gas portador.

15

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el gas portador es inerte respecto a la reacción de deshalogenación y está seleccionado del grupo consistente en nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón y mezclas de los precedentes.

20

4. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el gas portador es activo respecto a la reacción de deshalogenación y está seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, hidrógeno húmedo, amoníaco disociado y mezclas de los precedentes.

25

5. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura se mantiene en el alcance de alrededor de 316 hasta alrededor de 593°C.

30

6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la atmósfera controlada consiste esencialmente en alcohol vaporizado, y la temperatura está en el alcance desde alrededor de 649 hasta alrededor de 871°C.

7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracte





1 rizado porque se pone en práctica la etapa preliminar de des-  
hidratar la composición que tenga impurezas de fluoruro, -  
a una temperatura en el alcance desde alrededor de 93 hasta  
alrededor de 399°C.

5 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en  
que se pone en práctica una etapa de desalcoholación sub-  
siguiente sobre la composición deshalogenada, caracteriza-  
do porque comprende la operación de calentar la composición  
10 en el alcance desde alrededor de 677 hasta alrededor de 899°C  
en una atmósfera seleccionada del grupo consistente en -  
hidrógeno, hidrógeno húmedo, amoniaco disociado y sus mez-  
clas.

15 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la composición es agitada durante el ca-  
lentamiento.

20 10.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque los iones de haluro, eliminados de la -  
composición, se recuperan como un ácido, haciendo pasar la  
atmósfera de deshalogenación retirada desde el horno, a -  
través de agua.

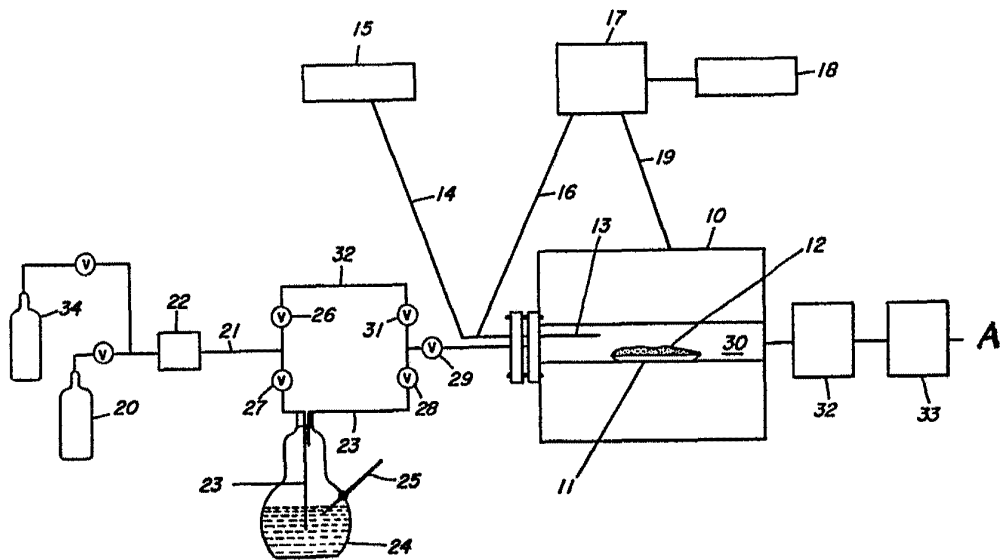
25 11.- Procedimiento, según la reivindicación 1, -  
caracterizado porque el alcohol es propil alcohol.

12.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el alcohol es metanol.

13.- " Procedimiento para la deshalogenación de  
una composición conteniendo impurezas de haluros".



10 - CIS  
- 8 JUN 1974  
RECEIVED  
MEXICO CITY



ESCALA VARIABLE  
CARLOS ROEB  
P. P.

Dpto. Francisco del Pozo