

432004

PATENTE DE INVENCION

Br. 1.688
Int. Cl.: C 22 B; G 21 C

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO CONTINUO DE OBTENCION  
DE SODIO DE ELEVADA PUREZA.

=====

*Solicitante:* METAUX STECIAUX S.A., entidad francesa,  
residente en 23 bis rue Balzac, 75008 PARIS,  
Francia.

=====

5 La presente invención se refiere a un  
procedimiento industrial que permite obtener, a  
partir de sodio técnico, un sodio de elevada pu  
reza, para el que se han aparecido reciente- -  
mente necesidades muy importantes, en particu

lar en el campo de la energía atómica. Es así que los reactivos nucleares del tipo "Sobrerregenerador" utilizan a menudo cantidades importantes de sodio como fluido caloportador.

5 Para esta aplicación, se ha mostrado que la pureza del sodio técnico, tal como se produce de forma industrial no es suficiente: debe ser desprovisto de diversas impurezas, y en particular del calcio presente a una proporción del orden de 300 a 500 ppm, y del bario cuya proporción es únicamente del orden de algunas decenas de ppm. Para satisfacer las especificaciones nucleares, tales como las del Comisariado francés para la energía atómica (c.e.a.), la proporción en calcio debe ser descendida por debajo de 10 ppm y la proporción en bario por debajo de 5 ppm.

15 Para lograr este resultado, es conocido recurrir a la mayor oxidabilidad del calcio, con respecto al sodio, transformándole en cal por medio de una cantidad suficiente de un oxidante convenientemente elegido. Es así por ejemplo que la patente francesa nº. 1.214.176 depositada por E.I. de Pont de Nemours and Co reivindica el empleo de una mezcla de nitrógeno y de oxígeno que se hace burbujear en sodio a una temperatura inferior a 300 °C, siendo a continuación los óxidos formados separados por vía física.

25 Este procedimiento da resultados positivos pero es relativamente difícil de poner en práctica. Ocasiona pérdidas notables en sodio por oxidación y no describe medio cómodo para la separación del sodio, de los óxidos de sodio y de calcio formados. Por último, este procedimiento no permite obtener de forma sistemática proporciones en calcio inferiores a 10 ppm.

30 Un progreso sensible ha sido realizado merced al procedimiento descrito en la patente francesa 1.484.647 depositada por el Comisariado francés para la energía atómica (C.E.A.). Para eliminar el calcio en el sodio comercial, este procedimiento recurre a un

oxidante, peróxido de sodio, puesto en práctica en condiciones deter--  
minadas de cantidad, temperatura, y duración, siendo a continuación -  
los óxidos formados separados por filtración. Este procedimiento per-  
mite efectivamente disminuir la proporción en calcio del sodio por de-  
bajo de 10 ppm y ha sido aplicado con éxito en la preparación de al-  
5 gunas decenas de toneladas de sodio de pureza nuclear.

Su aplicación ha hecho sin embargo aparecer va-  
rios inconvenientes. En primer lugar es muy difícil dispersar de for-  
ma homogénea el peróxido de sodio en la carga de sodio a purificar,  
10 a pesar de la utilización de agitadores potentes. Se forma entonces -  
frecuentemente sobre las paredes del recipiente de reacción depósitos  
sólidos, enriquecidos de peróxido de sodio, capaces de provocar sobre-  
calentamientos locales perjudiciales durante el cebado de la reacción.  
Al mismo tiempo, la proporción en peróxido de sodio en otras zonas  
15 de la carga puede resultar demasiado débil para oxidar completamente  
el calcio presente. Puede resultar con ello una proporción en calcio -  
residual del sodio producido demasiado elevada para los usos a los que  
se le destina. Este inconveniente se remedia parcialmente utilizando -  
un gran exceso de peróxido de sodio que a su vez aumenta la cantidad  
20 de depósitos peligrosos y de óxidos a separar, y disminuye notable- -  
mente el rendimiento en sodio. Además después de algunas operacio--  
nes elementales de tratamiento de una carga de sodio comercial por  
peróxido de sodio, seguida de una separación por filtración del sodio  
purificado de los óxidos, es necesario retirar completamente los depó-  
25 sitos formados en el recipiente de reacción y en los filtros. Se trata  
de un trabajo largo, penoso e incluso peligroso, que reduce la produc-  
tividad y ocasiona importantes pérdidas en sodio, y aumenta por ende  
considerablemente el precio de costo del sodio purificado. Por estas -  
razones este procedimiento no puede ser extrapolado para la producción  
30 industrial de millares de toneladas de sodio de pureza nuclear reque--

ridas por los reactores sobrerregeneradores de fuerte potencia.

5 El procedimiento que constituye el objeto de la --  
invención permite eliminar los inconvenientes presentados por las téc-  
nicas anteriores que acaban de ser descritas. Partiendo del mismo --  
principio que el procedimiento discontinuo objeto de la patente france-  
sa 1.484.647, difiere radicalmente por una concepción totalmente nueva  
de su puesta en práctica merced a un procedimiento continuo original  
capaz de procurar, en condiciones económicas, cantidades industriales  
de sodio de elevada pureza, solicitadas por la industria nuclear.

10 La entidad solicitante ha encontrado en efecto que  
había una gran ventaja en dividir el procedimiento de purificación del  
sodio en varias etapas distintas sucesivas que son representadas de --  
forma esquemática por la figura 1. Se ve que el procedimiento conti-  
nuo comprende tres etapas: primeramente introducción del peróxido de  
15 sodio (1) en el sodio líquido (2) y mezcla (3), en segundo lugar reac-  
ción (4) de este peróxido de sodio preferentemente con calcio y bario  
contenidos en el sodio, y por último en tercer lugar separación (5) de  
los óxidos formados (6) durante la reacción, filtración (7) y obtención  
del sodio purificado (8).

20 De un modo más detallado, los inventores han --  
encontrado la forma o medio de eliminar los inconvenientes que pre--  
sentaba la técnica anterior en lo que concierne a la mezcla de peróxi-  
do de sodio sólido con el sodio técnico líquido, realizándolo en conti-  
nuo en condiciones que permiten una dispersión muy pulsada y una --  
25 concentración uniforme. Han comprobado que esta forma de operar --  
permitía disminuir la cantidad óptima de peróxido de sodio a añadir.  
Esta que, según la patente francesa 1.484.647, es preferentemente de  
8 a 10 veces la cantidad estequiométrica correspondiente a la reac- -  
ción  $\text{Ca} + \text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$  puede así ser reducida a unicamen-  
30 te 2 a 4 veces la cantidad estequiométrica, es decir aproximadamente

4 a 8 veces la proporción ponderal en calcio en el sodio. Queda bien entendido que la utilización eventual de cantidades superiores no sale de los límites de la invención.

5                    Para obtener este resultado una corriente de sodio técnico líquido, de caudal sensiblemente constantes, es mantenida entre 100 y 150 ° C y preferentemente entre 110 y 120 ° C y adicionada en continuo de peróxido de sodio en estado dividido. El caudal --  
10                    óptimo de peróxido de sodio es regulado de modo que la proporción ponderal en peróxido de sodio alcance 4 a 8 veces, y preferentemente del orden de 6 veces, la proporción ponderal en calcio en el sodio. -  
15                    La experiencia ha mostrado que una proporción ponderal en peróxido de sodio superior a 8 veces, y que puede alcanzar del orden de 20 veces la proporción ponderal de calcio en el sodio, puede ser utilizada -  
20                    con éxito, pero presenta el inconveniente de aumentar la cantidad de óxidos formados y por tanto de disminuir el rendimiento de sodio. Una proporción ponderal en peróxido de sodio inferior a 4 veces la proporción ponderal en calcio en el sodio no permite una eliminación completa del calcio, y la proporción residual de este elemento en el sodio --  
                          aumenta tanto más cuanto que el exceso de peróxido de sodio resulta menor.

                          Para lograr una eficacia máxima en el momento de la mezcla, se debe comunicar a la mezcla un estado de turbulencia tal que las partículas de peróxido de sodio, más densas que el sodio, sean mantenidas en suspensión de modo a favorecer así su dispersión y su remojo, y a evitar la formación de aglomerados más o menos compactos. Se puede utilizar, por ejemplo, con este fin un --  
25                    turbo-agitador.

                          Después de la mezcla, la corriente de sodio técnico que contiene peróxido de sodio en suspensión es llevada a una --  
30                    temperatura comprendida entre 200 y 300 ° C y preferentemente entre

220 y 250 ° C. Se evita preferentemente los depósitos de fase sólida por una agitación suficiente. Se continua en estas condiciones una oxidación preferente de calcio y de bario y eventualmente de otros elementos fuertemente oxidables que pueden estar presentes en el sodio técnico, generalmente en mucho menores cantidades. Después de la reacción los óxidos de sodio contenidos son separados del sodio por cualquier método conveniente. Se puede en particular refrigerar la mezcla que contiene óxidos en suspensión a una temperatura comprendida entre 100 y 150 ° C, y preferentemente entre 105 y 115 ° C, de modo a reducir al mínimo la solubilidad de los óxidos y después hacer la decantar de modo a separar una gran parte de los óxidos contenidos y por último filtrar el sodio líquido a través de un filtro suficientemente fino para retener la mayor parte de los óxidos que han permanecido en suspensión en forma de finas partículas.

Durante el conjunto de este procedimiento operativo, es necesario proteger el sodio de la acción del aire y de la humedad utilizando canalizaciones y recintos estancos, y protegiendo la superficie del sodio líquido por una atmósfera de un gas neutro y seco tal como nitrógeno. La proporción en calcio del sodio así tratado según este procedimiento continuo es llevada después de la separación de los óxidos a un valor muy pequeño. Sistemáticamente es inferior a 10 ppm cuando la adición de peróxido de sodio es aproximadamente de 4 a 8 veces, o más, la proporción ponderal de calcio en el sodio. Asimismo es posible obtener de forma perfectamente reproducible y regular una proporción residual de calcio inferior a 2 ppm. La proporción en bario es disminuida por debajo de 5 ppm.

Las ventajas del procedimiento tal como acaba de ser descrito de forma general van a ser expuestas de forma práctica por el ejemplo no limitativo siguiente que describe una forma de puesta en práctica de la invención.

La figura 2 representa dicha forma de realización: el depósito estanco 1 de 2 m<sup>3</sup> aproximadamente, en cabeza de la instalación está destinado a recibir el sodio técnico a purificar. Este sodio técnico contiene aproximadamente 300 a 500 ppm de calcio, y aproximadamente algunas decenas de ppm de bario. Su temperatura es mantenida hacia 120 ° C. Una bomba centrífuga 2 permite alimentar la instalación a partir de este depósito, a su vez llenado con sodio técnico que proviene de una fuente exterior, por medios usuales no representados. El caudal es controlado por medio del caudalómetro 3 y de una válvula regulable 4. Se ajusta a 400 kg/h aproximadamente. La adición de peróxido de sodio a la corriente de sodio se efectúa en un mezclador 5 de 80 l aproximadamente de capacidad provisto de un agitador a gran velocidad. El peróxido de sodio en granos de 0,2 a 0,4 milímetros aproximadamente que proviene de un depósito estanco 6 se introduce por un dispositivo dosificador continuo 7 con un caudal ponderal regulado al 0,3 % aproximadamente del peso del sodio. La temperatura del sodio en el mezclador es regulada entre 110 y 130 ° C. La mezcla así realizada pasa en continuo a un reactor 8 de 1,5 m<sup>3</sup> aproximadamente de capacidad en el que el sodio es llevado a una temperatura comprendida entre 210 y 230 ° C. Un dispositivo de agitación permite evitar los depósitos. A esta temperatura, el peróxido de sodio reacciona preferentemente con calcio, bario y otros elementos fuertemente oxidables eventualmente presentes, con formación de óxidos que permanecen sustancialmente en suspensión en la corriente de sodio agitado.

La corriente de sodio que contiene una cierta cantidad de fases sólidas en suspensión se desliza en continuo en un decantador 9. Este aparato está constituido por un recinto estanco de base cónica de aproximadamente 2 m<sup>3</sup> de capacidad útil. La temperatura es regulada de modo a refrigerar el sodio y a mantenerle entre

105 y 115 ° C.

5 Dos tubos buzos provistos de alcachofas 10 sumergidas en el sodio permiten trasegarle por aspiración poniendo en depresión el recipiente de almacenamiento 15 por medio de una bomba de vacío 16. La mayor parte de las partículas sólidas en suspensión en el sodio que proviene del mezclador se deposita en la parte cónica del decantador. Un rascador 11 permite despegar estos depósitos y -- arrastrarles hacia el tornillo 12 que les asciende hacia una chimenea a 45 ° y los vuelca en una capacidad receptora no representada. Esta  
10 operación es periódica.

15 Tras el paso a través de las alcachofas 10, el sodio pasa a través de un filtro 13 destinado a retener las partículas finas que han permanecido en suspensión. La temperatura de filtración esta comprendida entre 105 y 115 ° C aproximadamente. El control de la calidad del sodio depurado se efectua desde el momento mismo de la salida del reactor con ayuda de un muestrador o verificador 14 --  
20 constituido por un depósito de 5 l donde el sodio es refrigerado, entre 105 y 115 ° C aproximadamente, y de un filtro similar al filtro 13. Después de la filtración, la muestra es solidificada y analizada para determinar su proporción en calcio. Se trata pues de un control de fabricación.

25 Después de la filtración a través del filtro 13, el sodio es recibido en una cisterna de almacenamiento 15 de 30 m<sup>3</sup> de capacidad.

30 El sodio es protegido de la acción del aire y de la humedad por una distribución de nitrógeno seco que llena todos los espacios libres por encima del nivel de este metal en todos los puntos de la instalación. El depósito de peróxido de sodio así como el dispositivo dosificador continuo que le introduce en el sodio están igualmente protegidos de la acción del aire y de la humedad por el nitrógeno --



seco.

La instalación que acaba de ser descrita tiene una capacidad de producción de 10 toneladas aproximadamente por día. El cuadro siguiente da los resultados medios de una serie de análisis - - efectuados en el sodio técnico y en el sodio purificado obtenido a partir de este sodio técnico. Este cuadro muestra igualmente las especificaciones del Comisariado francés para la energía atómica (C.E.A.) y se ve que son ampliamente respetadas.

CUADRO 1

Proporciones expresadas en partes por millón

Elementos	Proporción inicial en el sodio técnico.	Proporción en el sodio purificado.	Especificaciones.
Calcio	500 ppm	2	≤ 10
Cloro		12	≤ 20
Azufre		13	≤ 30
Carbono		12	≤ 50
Plata		< 1	≤ 20
Boro		< 5	≤ 5
Bario		< 3	≤ 5
Litio		< 1	≤ 20

Otras ventajas del procedimiento continuo según - la invención aparecen cuando se compara las condiciones de explotación de la instalación que se acaba de ser descrita con las de una instalación realizada anteriormente según el procedimiento discontinuo objeto de la patente francesa nº. 1.484.647.

Esta instalación anterior comprendía un reactor - capaz de producir aproximadamente 4 T de sodio por operación al ritmo de una operación por día, o sea aproximadamente 80 T/mes al -- ritmo de 5 operaciones por semana. Ha sido utilizado para la produc-  
5 ción de un lote de 115 toneladas de sodio de pureza nuclear.

La instalación continua descrita más arriba ha si- do utilizada para la producción de 140 T/mes de sodio de pureza nu- clear, habiendo sido la entrega total efectuada de 1420 T.

CUADRO 2.

	Procedimiento disconti- nuo.	Procedimiento según la invención.
10	Capacidad de la ins- talación.	4 T/día                      7 T/día (1)
15	Cantidad de sodio - de pureza nuclear producida.	115 T                      140 T (2)
	Duración de la fa- bricación.	4 meses.                      1 mes
20	Peso de sodio téc- nico puesto en prác- tica.	150 T                      141 T
	Peso de sodio elimi- nado en los lodos.	12 T                      1,4 T
25	Peso de sodio impu- ro a reciclar ulte- riormente.	23 T                      0,0T

CUADRO 2 (Continuación)

	Procedimiento discontinuo.	Procedimiento según la invención.
5 Peso de peróxido de sodio utilizado.	900 kg	338 kg.

- (1) esta capacidad ha sido a continuación llevada a 10 T/día mediante ligeras modificaciones.
- (2) en ambos casos las instalaciones han funcionado cinco días por semana.

10  
Se ve según este cuadro que el tratamiento por el procedimiento discontinuo ha ocasionado la pérdida de 12 T de sodio y también la producción de otras 23 toneladas de sodio inutilizable ya que contiene demasiadas impurezas. Además, el consumo de peróxido de sodio alcanza 900 kg, o sea sensiblemente 8 veces la cantidad estequiométrica correspondiente a la eliminación del calcio y del bario presentes en el sodio técnico.

15  
Las pérdidas en sodio se explican por el hecho de que ha sido necesario efectuar en el reactor 47 operaciones en 34 lotes de sodio técnico que pesan cada uno 4,4 T de los cuales 9 han debido experimentar dos tratamientos sucesivos de purificación y otros dos, tres tratamientos sucesivos de purificación para llegar al grado de pureza deseado.

20  
Además el gran exceso de peróxido de sodio introducido ha favorecido la formación de costras y de lodo más o menos sólidos que retienen una gran proporción de sodio que debían haber sido eliminados. Estos lodos eran difíciles de manipular, ya que su riqueza en peróxido de sodio ocasionaba riesgos de inflamación e inclu-

so de explosión.

Por el contrario, el sodio tratado por el procedimiento continuo ha dado directamente sin ningún tratamiento nuevo un sodio conforme a las normas nucleares. El ritmo de producción de 7 T/día correspondía al ritmo de recepción del utilizador.

El ejemplo de realización del procedimiento según la invención que acaba de ser dado así como la comparación hecha con las condiciones de trabajo del procedimiento discontinuo hacen poner de manifiesto de forma clara que el procedimiento continuo según la invención presenta no sólo ventajas muy importantes en lo que concierne a la productividad sino también permite obtener un producto de pureza superior al que se obtenía por el procedimiento discontinuo. La disminución de las proporciones límites en calcio y bario permite satisfacer las exigencias acrecentadas de utilizadores tales como Commissariat à l'Energie Atomique (proporción límite en bario disminuida en 10 a 5 ppm, y limitación de las proporciones en Cl, S, C, Ag, y Li a los valores dados en el cuadro 1).

Este resultado se obtiene de forma notable a costa de una pérdida de sodio técnico de 1 % de la cantidad puesta en práctica, lo que es casi despreciable. Una de las razones que explican esta pérdida muy pequeña es la limitación de la cantidad de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  introducida en solamente 3 veces la cantidad teórica necesaria, es decir aproximadamente 6 veces la concentración en peso del calcio en el sodio técnico.

Por último, las condiciones de trabajo en calidad y cantidad del procedimiento continuo son perfectamente reproducibles a escala de una producción industrial superior a 100 T/mes mientras que el procedimiento discontinuo da resultados muy irregulares y no permite asegurar entregas de cantidades importantes de modo seguro incluso si se deprecia en una cierta medida las cuestiones de

calidad.

N O T A .

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. -  
También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia número 73.40816 de 16 de noviembre de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita PATENTE DE INVENCION -  
10 por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO CONTINUO DE OBTENCION DE SODIO DE ELEVADA PUREZA, caracterizándose por lo siguiente:

15 1.-Procedimiento continuo de obtención de sodio de elevada pureza, de calidad nuclear, que contiene en particular menos de 10 ppm de calcio y menos de 5 ppm de bario, a partir de sodio técnico que contiene varias centenas de ppm de impurezas metálicas, en particular calcio y un poco de bario, por oxidación de las impurezas por medio de peróxido de sodio y después eliminación de los óxidos formados, en particular óxidos de calcio y de bario, caracteriza--  
20 do porque comprende las etapas siguientes, realizadas al amparo del aire y de la humedad y a temperatura controlada: introducción en continuo en una corriente de sodio técnico mantenida a una temperatura --  
25 comprendida entre 100 y 150 ° C, y preferentemente entre 110 y 130 ° C, peróxido de sodio, preferentemente en forma dividida, con un caudal ponderal comprendido entre 2 y 20 veces y preferentemente entre 4 y 8 veces el caudal ponderal del calcio en el sodio; mezcla de este peróxido de sodio con el sodio merced a una agitación muy vigorosa que  
30 permite el remojo de las partículas de peróxido de sodio por el sodio

5 y que asegura su puesta en suspensión y su dispersión uniforme en el sodio; calentamiento de la corriente fluida así homogeneizada a una temperatura comprendida entre 200 y 300 ° C aproximadamente, preferentemente entre 220 y 250 ° C, a la que se produce la oxidación preferente del calcio, del bario y eventualmente de otros metales oxidables, siendo sometida la mezcla a una agitación suficiente para evitar la formación notable de depósitos en la zona de mezcla y en la zona de reacción, siendo ulteriormente separados los óxidos formados del metal purificado.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque después de la oxidación preferente por el peróxido de sodio, del calcio, del bario y eventualmente de otras impurezas contenidas en el sodio técnico, la mezcla resultante, que comprende el sodio purificado y óxidos en suspensión, es refrigerada entre 100 y 150 ° C aproximadamente y con preferencia entre 105 y 115 ° C aproximadamente, y después la mayor parte de las partículas en suspensión es separada por decantación, siendo detenidas las partículas finas que permanecen en suspensión, en su mayor parte, por filtración de la corriente de sodio.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el caudal ponderal de peróxido de sodio es 6 veces aproximadamente el caudal ponderal de calcio contenido en el sodio.

25 4.- Procedimiento continuo de obtención de sodio de elevada pureza, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en el dibujo adjunto.

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

Madrid, 27 ENE. 1975

METAUX SPECIAUX, S.A.

Es el Firmado: L. Goulet-Francais



FIG. 1

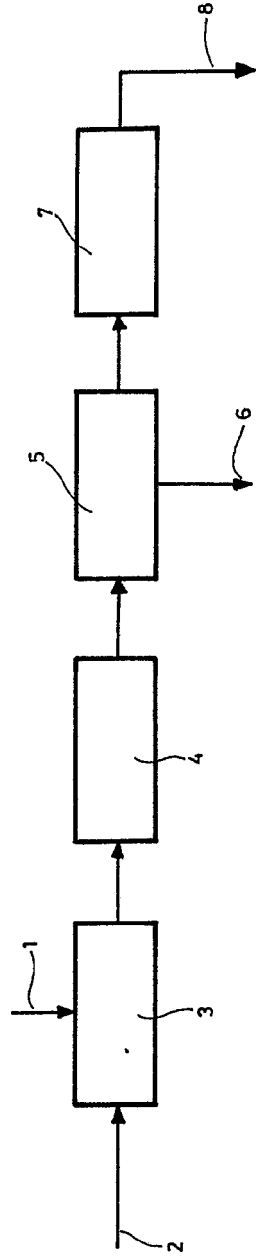
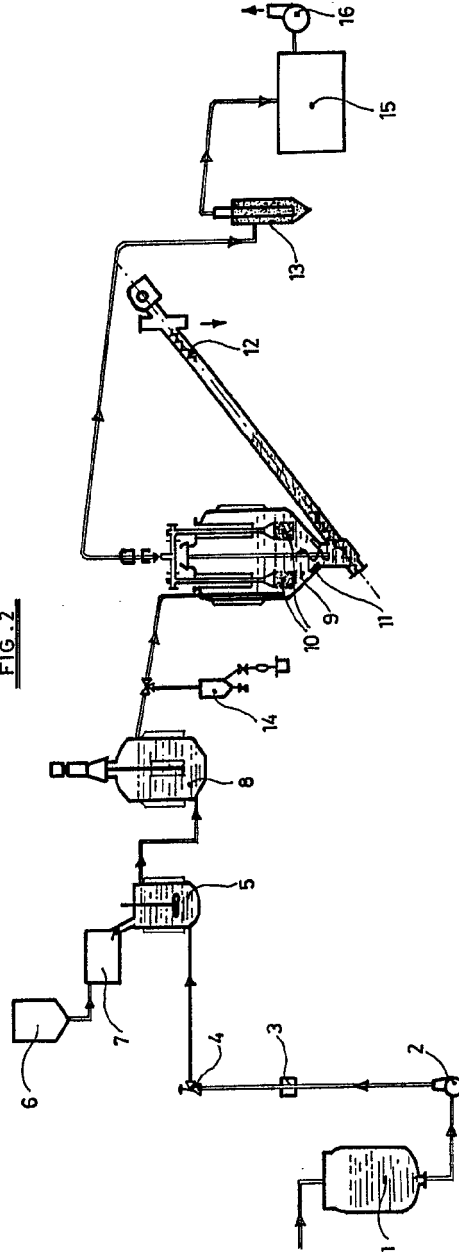


FIG. 2



VAH

22 ENL 1973

*[Handwritten signature]*

FIG. 1

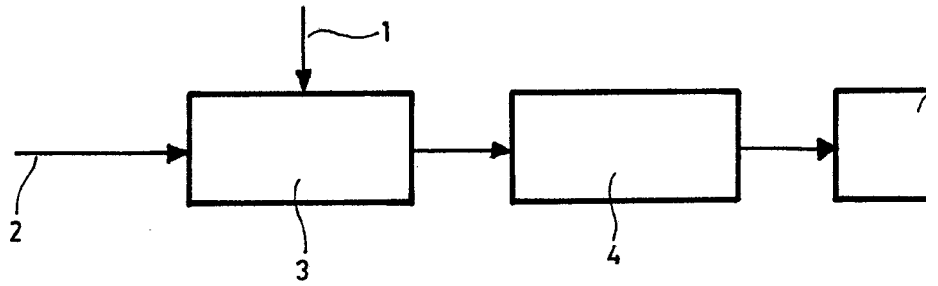


FIG. 2

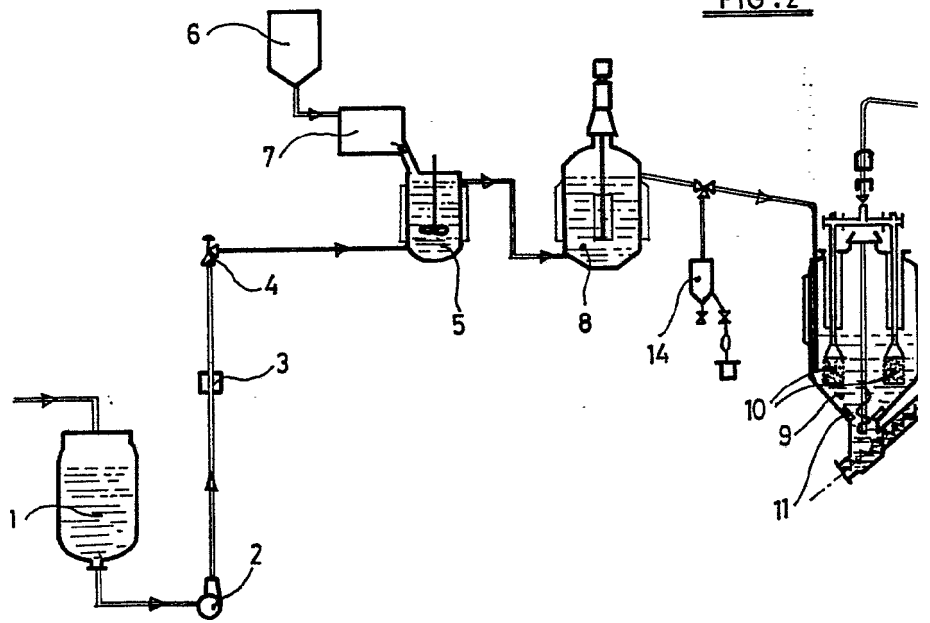
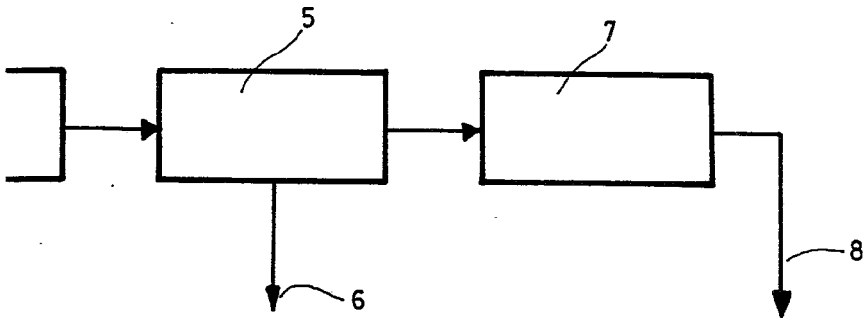


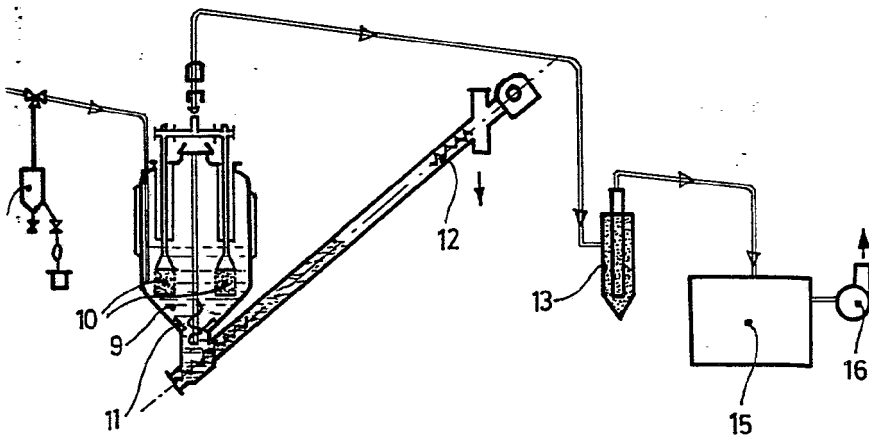


FIG. 1



Lo  
VARIABLE

FIG. 2



22 ENE 1975

*[Handwritten signature]*