

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

IN. --



ESPAÑA

CONCEDIDA

31 ENE. 1978

11 447 53
10 A1
22
FECHA DE PRESENTACION
12-5-1.976



PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
576.699	12-5-1.975	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G	

54 TITULO DE LA INVENCION

METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION RICA EN OXIDO DE URANIO A PARTIR DE HEXAFLUORURO DE URANIO.

71 SOLICITANTE (S)

GENERAL ELECTRIC COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 River Road, Schenectady, New York 12305, Estados Unidos

72 INVENTOR (ES)

Donald Wayne Jeter y Walter Gill Keith, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU



Los productos de oxidación del uranio tienen varias aplicaciones entre las cuales las preferidas están relacionadas con su utilización como combustible nuclear en reactores nucleares industriales y como catalizadores.

5 El rendimiento de los elementos de combustible, constituidos tradicionalmente por estructuras de dióxido de uranio enriquecido envainadas en un recipiente metálico, es de importancia crucial para el éxito práctico del reactor nuclear. La producción de energía nuclear ha impuesto severos requisitos al
10 rendimiento del combustible en los reactores nucleares, en particular a las propiedades de tamaño de grano y densidad del combustible. Se ha demostrado que las estructuras de dióxido de uranio con granos finos son mas propensas a la fluencia que las estructuras de dióxido de uranio con granos de gran tamaño. Se ha descubierto igualmente que la densidad del dióxido de uranio es una
15 característica física muy importante que influye en el rendimiento del combustible. En sus formas manufacturadas, el dióxido de uranio es una cerámica capaz de ser comprimida para dar una estructura de densidad deseada y con un bajo nivel de impurezas.

20 El enriquecimiento del uranio se hace generalmente mediante utilización de hexafluoruro de uranio compuesto y por tanto se necesita un proceso para transformar el hexafluoruro de uranio enriquecido en dióxido de uranio enriquecido bajo una forma que puede recibir fácilmente la configuración de estructuras con reducido contenido de fluoruro, y una elevada densidad
25 y un tamaño de granos adecuado.

En el procedimiento corriente para transformar el hexafluoruro de uranio en producto de oxidación del uranio; usualmente dióxido de uranio, consiste en utilizar la hidrólisis del hexafluoruro de uranio para obtener una solución de fluoruro de
30



uranilo y de fluoruro de hidrógeno a partir de la cual se precipita el diuranato de amonio mediante adición de amoniaco. Después de filtrar, se disuelve el diuranato de amonio con elevado contenido de cluoruro en ácido nítrico, haciéndose la descontaminación del fluoruro de la resultante solución de nitrato de uranilo mediante extracción con un solvente. A partir de la solución de nitrato de uranilo purificada resultante, se reprecipita el diuranato de amonio y a continuación se calcina para obtener U_3O_8 el cual a su vez se reduce con hidrógeno para dar dióxido de uranio.

Se han hecho unos intentos para sustituir este proceso de conversión del diuranato de amonio costoso por una reacción en fase gaseosa del hexafluoruro de uranio, y se describe un método muy satisfactorio en la solicitud de patente de los Estados Unidos, copendiente número 3.796.672 por "Procedimiento para la Producción de Composiciones Ricas en Dióxido de Uranio Partiendo del Hexafluoruro de Uranio", que se incorpora aquí a título de referencia. La solicitud de patente en cuestión ha sido presentada el 2 de octubre de 1970 a nombre de W. R. DeHollander y A. G. Dada y ha sido concedida al mismo cesionario que el presente invento.

La práctica del proceso de los Estados Unidos, número 3.796.672, facilita una composición rica en dióxido de uranio que tiene propiedades particularmente interesantes, y una atmósfera gaseosa rica en gas reductor, tal como hidrógeno. Ya que es sabido que determinadas mezclas gaseosas de un gas reductor, tal como el hidrógeno y del aire pueden quemar fácilmente y son potencialmente explosivas, se ha pensado que era conveniente transformar cualquier mezcla gaseosa de este tipo en su forma excitada durante este proceso. Además, una secuencia de tratamiento que incluye una atmósfera constituida por un subproducto gaseoso



rico en gas reductor, tal como por ejemplo hidrógeno, hace que no sea conveniente llevar a la práctica el proceso bajo vacío, ya que cualquier penetración accidental de aire en el aparato de tratamiento, podría dar lugar a mezclas explosivas localizadas de hidrógeno y aire. Por tanto, es conveniente mejorar este procedimiento para conseguir composiciones de óxido de uranio con un contenido de óxido más elevado, tal como U_3O_8 (tritaóxido de uranio) conservando sin embargo las propiedades interesantes del polvo rico en dióxido de uranio que se obtiene en el proceso descrito y reivindicado en la patente mencionada más arriba.

Para complementar la práctica del proceso de la patente de los Estados Unidos, número 3.796.672 y para transformar el gas reductor residual en su forma oxidada, se ha concebido un nuevo procedimiento para transformar el hexafluoruro de uranio en una composición rica en óxido de uranio. Este procedimiento se reivindica en la patente de los Estados Unidos, número 3.790.493 y en él se introduce un gas que contiene oxígeno en el momento en que la transformación del hexafluoruro de uranio en una composición rica en dióxido de uranio es sustancialmente completa en la zona de reacción. Se obtiene así mejoras en la conversión de llama del hexafluoruro de uranio en un producto oxidado. Cualquier gas reductor presente en la zona de reacción, generalmente bajo la forma de hidrógeno, reacciona para formar su producto oxidado y la composición rica en dióxido de uranio se transforma en un óxido más elevado del uranio (llamado a continuación composición rica en óxido de uranio), en la cual el óxido de uranio particular depende de la relación molar entre el oxígeno y la suma de las moles de la composición rica en dióxido de uranio y del gas reductor residual. Esta relación molar puede



ser cambiada haciendo variar el volumen del gas que contiene oxígeno introducido. Este proceso permite efectuar de manera segura la conversión del hexafluoruro de uranio bajo vacío. Este proceso no necesita ninguna fase de calentamiento separada, ya que la temperatura de los productos de reacción intermedios de la composición rica en dióxido de uranio y del gas reductor residual en la zona de reacción, es suficiente para producir la reacción del gas reductor residual con el gas que contiene oxígeno río abajo respecto a la posición donde se introduce este último gas. Esto es muy conveniente, ya que la elevación de la temperatura en esta posición, dentro de la zona de reacción, podría conducir a una sinterización parcial de las partículas de la composición rica en óxido de uranio resultante. Ya que es conveniente obtener partículas de óxido de tamaño fino, en particular para las aplicaciones como catalizador, la sinterización parcial es usualmente indeseable.

Este proceso se describirá ahora más detalladamente haciendo referencia a las figuras 1 y 2, en las cuales se representa un modo de realización preferido del invento, que incluye un reactor en el cual puede efectuarse el proceso descrito más arriba de la patente de los Estados Unidos, número 3.790.493. Este modo de realización incluye dos tubos concéntricos 33 y 38 y la boquilla 30 está montada y obturada por unas juntas de estanqueidad 37 en un dispositivo de soporte tal como una cubierta 31 que forma una junta estanca al aire (que puede ser desconectada) y definiendo la vasija 32 del reactor una zona de reacción 29. La vasija 32 incluye un espacio 34 que sobresale hacia el exterior y que contiene un quemador piloto 35 que recibe el gas y mantiene una llama piloto 36 para iniciar la reacción de llama.

La boquilla 30 tiene un primer dispositivo de en



trada bajo la forma de un tubo 33 con unos orificios de entrada tubulares 47 que permiten introducir un reactivo fluido y un segundo dispositivo de entrada bajo la forma de un tubo 38 que permite introducir otro fluido. El tubo 38 tiene unos orificios de entrada 39 y una cubierta 40 con un orificio para un orificio de entrada tubular 41 que permite introducir un fluido. Un tercer dispositivo de entrada está dispuesto en el tubo 38 bajo la forma de una cámara tubular 43 que define un volumen 42 para recibir el fluido procedente del orificio de entrada 41. La cámara 43 tiene ocho orificios en la porción 44, de tamaño igual al diámetro externo de los tubos 45 que están conectados con la cámara 43, por ejemplo mediante soldadura o a rosca, de modo que los tubos 45 puedan recibir el fluido procedente de la cámara 43. Los tubos 33 y 38 se extienden en la zona de reacción 29 más allá que los tubos 45 a una distancia generalmente designada por "d". Una placa de control direccional 46 está sujeta transversalmente en la porción inferior del tubo 38 a una distancia "l" encima de las extremidades abiertas de los tubos 45, y esta placa 46 está provista de orificios a través de los cuales pasan los tubos 45. La placa 46 forma coaxialmente una abertura anular alrededor de cada tubo 45. La placa 46 obliga el fluido de la pantalla 20 a atravesar los orificios anulares y a continuación a penetrar en la zona de reacción que rodea los chorros de reactivo fluido procedentes de los tubos 45. La relación entre el tamaño de los agujeros formados en la placa 46 y el espesor de la placa 46 es tal que el fluido de apantallamiento pase entre la placa 46 y los tubos 45 bajo la forma de una circulación aproximadamente unidireccional hacia la zona de reacción 29. El símbolo "l" se utiliza para designar la distancia entre las extremidades abiertas de los tubos 45 y la placa de control direccional 46.



Durante el funcionamiento, una circulación continua de un agente reactivo de un gas reductor seleccionado en el grupo que consiste en hidrógeno, amoníaco disociado y mezclas de estos elementos, se mantiene en el tubo 33 hacia la zona de reacción 29 durante toda la reacción de modo que existe de manera general una atmósfera fuertemente reductora en la zona de reacción 29. Se introduce un gas de apantallamiento a través de los orificios de entrada 39 en el tubo 38 y en la zona de reacción 29. El gas de apantallamiento puede ser un gas no reactivo elegido en el grupo que consiste en nitrógeno, argon, helio, neon, cripton, xenon y mezclas de éstos, o, en variante, el gas de apantallamiento puede ser un gas reactivo elegido en el grupo que consiste en oxígeno, aire, o una mezcla de estos elementos, o bien, aire, oxígeno o una mezcla de aire y oxígeno con cualquiera de los gases no reactivos mencionados más arriba. Un agente reactivo que consiste en una mezcla de hexafluoruro de uranio y de un gas que contiene oxígeno, se introduce a través del orificio de entrada 41, de la cámara 42 y de los tubos 45 en la zona de reacción 29. El gas que contiene oxígeno se elige en el grupo que consiste en oxígeno, aire y mezclas de estos elementos. La circulación de los gases en los tubos 38 y 45 se produce de modo que el gas de apantallamiento contenido en el tubo 38 rodee los chorros de reactivo gaseoso procedente de los tubos 45 cuando los gases penetran en la zona de reacción 29. El gas de apantallamiento protege la mezcla de hexafluoruro de uranio y de gas conteniendo oxígeno contra el gas reductor durante el tiempo suficiente para que el punto límite de iniciación de la gama de reacción 48 en la zona de reacción 29 no esté en contacto con los tubos 38, y se llama este procedimiento procedimiento de "llama elevada".



El gas que contiene oxígeno como tercer agente reactivo, se introduce en la zona de reacción 29 a través de los elementos tubulares 50 de modo que el tercer reactivo se mezcle con los productos de reacción de la llama primaria 48.

5 Se obtiene así una llama secundaria 51 debida a la combustión del gas reductor residual para formar un producto oxidado y obtener la transformación de la composición rica en dióxido de uranio en una composición rica en óxido de uranio del tipo descrito más arriba. Los elementos tubulares 50 están montados de tal manera que el tercer gas reactivo entrante penetre en la zona de reacción 29 en el punto donde la transformación del hexafluoruro de uranio en la composición transitoria rica en dióxido de uranio en forma de partículas es sustancialmente completa. Esta patente, a nombre de Abdul G. Dada, W. R. DeHollander y Robert J. Sloat está cedida al mismo concesionario que el presente invento y se incorpora aquí a título de referencia.

Otro método muy satisfactorio para sustituir el proceso de conversión de diuranato de amonio por una reacción en fase gaseosa del hexafluoruro de uranio se describe en la solicitud de patente de los Estados Unidos, coependiente número de serie 387.529 por "Procedimiento de Producción de Composiciones Ricas en Oxido de Uranio a partir de Hexafluoruro de Uranio", que se incorpora aquí a título de referencia. Esta solicitud de patente ha sido presentada el 10 de agosto de 1973 a nombre de W. R. DeHollander y C.P. Fenimore y está cedida al mismo concesionario que el presente invento. Este procedimiento describe la conversión del hexafluoruro de uranio gaseoso en una composición rica en óxido de uranio en presencia de una llama activa en un reactor que define una zona de reacción mediante la introducción separada de un primer reactivo gaseoso constituido por una mezcla



de hexafluoruro de uranio y de un gas portador reductor y de un
segundo reactivo gaseoso constituido por un gas que contiene oxí-
geno estando los elementos reactivos separados por una pantalla
de gas que se introduce en la zona de reacción. La pantalla de
5 gas separa provisionalmente los reactivos gaseosos e impide tem-
poralmente el mezclado sustancial y la reacción de los elementos
de reactivos gaseosos. La llama que se produce en la zona de reac-
ción se mantiene alejada del orificio de entrada por el cual se
introduce la mezcla en la zona de reacción. Este proceso puede
10 también incluir una fase de post-oxidación.

Este proceso de post-oxidación para obtener com-
posiciones ricas en óxido de uranio, incluye la introducción de
la totalidad del tercer reactivo gaseoso de un gas que contiene
oxígeno en un emplazamiento para formar una región de reacción de
15 llama concentrada y de temperatura de llama elevada. La tempera-
tura de este proceso de post-oxidación se controla para evitar
que el polvo resultante pierda sus propiedades de cerámica ade-
cuadas tales como por ejemplo su superficie. Además, el control
de las temperaturas del proceso pueden servir para limitar la ve-
20 locidad de obtención de la reacción de transformación del hexa-
fluoruro de uranio en una composición rica en óxido de uranio.

Las figuras 1 y 2 representan respectivamente una
vista por encima parcialmente abierta y una vista lateral en sec-
ción de un aparato utilizado para realizar el proceso de post-
25 oxidación destinado a obtener una composición rica en óxido de
uranio del tipo descrito más arriba en el preámbulo del invento.

La figura 3 es una vista en sección lateral de la
parte superior de un reactor utilizado en la práctica del inven-
to, que incluye unos orificios de entrada múltiples situados río
30 abajo, para el tercer reactivo gaseoso de un gas que contiene



oxígeno.

La figura 4 es una vista lateral en sección de la parte superior de otro modo de realización de un reactor utilizado para llevar a la práctica el invento, que incluye unos
5 orificios de entrada múltiples situados río abajo, para el tercer reactivo gaseoso de un gas que contiene oxígeno.

La figura 5 es una vista lateral en sección, ampliada de una parte del reactor que se ilustra en la figura 4.

Se ha descubierto ahora que se consigue un proce
10 so mejorado para la transformación de llama del hexafluoruro de uranio en un producto de óxido de uranio mediante la introducción de un tercer reactivo gaseoso constituido por un gas que contiene oxígeno, bajo la forma de corrientes múltiples en contacto con la composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas,
15 y el gas reductor residual debido a la reacción del hexafluoruro de uranio con un gas que contiene oxígeno y un gas reductor. La corriente más cercana a la llama primaria se introduce en el emplazamiento de la zona de reacción donde la conversión del hexafluoruro de uranio en una composición rica en dióxido de uranio es sustancialmente completa y situándose por lo menos una de las
20 corrientes múltiples río abajo respecto a la corriente más próxima a la llama primaria de modo que el calor de la reacción sea distribuido en la zona de reacción, De este modo, el calor de la reacción de la fase de post-oxidación se distribuye sustancial
25 mente en toda la parte de la zona de reacción cubierta por los orificios de entrada múltiples, de modo que no existe ninguna zona de alta temperatura limitada. De este modo, las propiedades de cerámica adecuadas del polvo rico en óxido de uranio resultante que se obtiene en este proceso, se conservan, ya que el polvo
30 no encuentra una zona limitada de alta temperatura. Además, se



efectúan economías porque esta mejora permite obtener una capacidad de producción de polvo rico en óxido de uranio más importante porque ya no existe una zona limitada del calor de reacción para imponer una limitación a la velocidad de preparación del polvo.

5

Este procedimiento permite también realizar la reacción de conversión con una cantidad menor de gas que contiene oxígeno en el orificio de entrada de la boquilla, es decir permite obtener un proceso de mayor capacidad reductora, lo que conduce a la obtención de un polvo más cerámicamente activo.

10

Los objetos que anteceden han sido conseguidos en un nuevo procedimiento para la transformación térmica del hexafluoruro de uranio gaseoso en una composición rica en óxido de uranio en presencia de una llama autógena en el interior de una zona de reacción, que recibe separadamente una mezcla de hexafluoruro de uranio y un gas que contiene oxígeno como primer reactivo gaseoso, un gas reductor como segundo reactivo gaseoso, un gas de apantallamiento introducido para separar provisionalmente los primero y segundo reactivos gaseosos el uno del otro y para impedir provisionalmente el mezclado sustancial y la reacción de los primero y segundo reactivos gaseosos, y un tercer reactivo gaseoso que incluye un gas que contiene oxígeno introducido bajo la forma de corrientes múltiples en contacto con el producto de reacción transitorio de la composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas y del gas reductor residual, estando la corriente más próxima a llama primaria situada en una posición dentro de la zona de reacción en la cual la conversión del hexafluoruro de uranio en una composición rica en dióxido de uranio, es sustancialmente completa. Por lo menos, una de las corrientes múltiples está dispuesta río abajo respecto a la otra (es decir,

15

20

25

30



más allá de la llamada reacción primaria), de modo que el calor de la reacción sea distribuido en la zona de reacción. El gas de apantallamiento impide provisionalmente que el gas reductor penetre en una mezcla de gas que contiene hexafluoruro de uranio-oxígeno, e impide igualmente la difusión de la mezcla de gas que continene hexafluoruro-oxígeno en el gas reductor hasta que la mezcla se haya alejado del orificio de entrada a partir del cual la mezcla gaseosa penetra en la zona de reacción. Poco tiempo después de penetrar en la zona de reacción, se efectúa una difusión suficiente de los primero y segundo reactivos gaseosos a través del gas de apantallamiento, y se produce la reacción de llama entre el hexafluoruro de uranio, el gas que contiene oxígeno y el gas reductor. Esta reacción da lugar a la formación transitoria de una composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas y de subproductos gaseosos que incluyen un gas reductor residual. El tercer reactivo, un gas que contiene oxígeno, reacciona con la composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas y los subproductos gaseosos que incluyen el gas reductor residual dando lugar a la formación de una composición rica en óxido de uranio en forma de partículas y transformando el gas reductor en su forma oxidada. El óxido de uranio particular que se forma depende de la relación entre el volumen molar del tercer reactivo y los volúmenes molares de la composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas transitoria y del gas reductor residual.

En otro modo de realización del invento, se lleva a la práctica un nuevo procedimiento para la transformación térmica del hexafluoruro de uranio gaseoso en una composición rica en óxido de uranio en presencia de una llama autógena dentro de una zona de reacción que recibe separadamente una mezcla



de hexafluoruro de uranio y un gas reductor como primer reactivo gaseoso, un gas conteniendo oxígeno como segundo reactivo gaseoso, un gas de apantallamiento introducido para separar provisio-
5 nalmente los primero y segundo reactivos gaseosos el uno del otro y para impedir temporalmente un mezclado sustancial y la reacción de los primero y segundo reactivos gaseosos, un tercer reactivo gaseoso constituido por un gas que contiene oxígeno introdu-
cido bajo la forma de corrientes múltiples en contacto con el trayecto de reacción transitorio de la composición rica en dióxido
10 de uranio en forma de partículas y el gas reductor residual, estando la corriente más próxima a la llama primaria situada en una posición de la zona de reacción en la cual la conversión del hexafluoruro de uranio en una composición rica en dióxido de ura-
nio es sustancialmente completa. Por lo menos, una de las múltiples corrientes está situada río abajo respecto a la otra de modo
15 que el calor de la reacción sea distribuido en la zona de reacción. El gas de apantallamiento impide temporalmente que el gas que contiene oxígeno penetre en una mezcla de gas reductor y hexafluoruro de uranio e impide también la difusión de la mezcla de
hexafluoruro de uranio-gas reductor en el gas conteniendo oxígeno hasta que la mezcla se haya alejado del orificio de entrada
20 por el cual la mezcla penetra en la zona de reacción. Poco tiempo después de penetrar en la zona de reacción, se produce una difusión suficiente de los primero y segundo reactivos gaseosos a través del gas de apantallamiento y se efectúa la reacción de llama
entre el hexafluoruro de uranio, el gas que contiene oxígeno y el gas reductor. Esta reacción da lugar a la formación de una composición transitoria rica en dióxido de uranio en forma de
25 partículas y en subproductos gaseosos que incluyen un gas reductor residual. El tercer reactivo, y el gas conteniendo oxígeno,
30



reaccionan con la composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas y con los subproductos gaseosos que incluyen el gas reductor residual, lo que permite obtener una composición rica en óxido de uranio en forma de partículas y transforma el gas reductor en su forma oxidada.

Haciendo ahora referencia a la figura 3, se representa en ésta un reactor que tiene la misma boquilla generalmente designada por 30, como en las figuras 1 y 2, y los mismos números de referencia se emplean para identificar los mismos componentes que en las figuras 1 y 2.

Durante la utilización en un modo de realización del proceso, una circulación continua de un reactivo de un gas reductor elegido entre el grupo que consiste en hidrógeno, amoníaco disociado y mezclas de éstos, se mantiene en el tubo 33 hacia la zona de reacción 29. Un gas de apantallamiento se introduce a través de los orificios de entrada 39 en el tubo 38 y en la zona de reacción 29. El gas de apantallamiento puede ser un gas no reactivo elegido en el grupo que consiste en nitrógeno, argón, helio, neón, criptón, xenón y mezcla de éstos, o en variante, el gas de apantallamiento puede ser un gas reactivo que consiste en oxígeno, aire o una mezcla de éstos o bien aire, oxígeno, en una mezcla de aire y oxígeno con cualquiera de los gases no reactivos mencionados anteriormente. Un agente reactivo constituido por una mezcla de hexafluoruro de uranio y un gas que contiene oxígeno se introduce por el orificio de entrada 41, la cámara 42 y los tubos 45 en la zona de reacción 29. El gas conteniendo oxígeno se elige en el grupo que consiste en oxígeno, aire y mezclas de los mismos. La circulación de los gases en los tubos 38 y 45 se efectúa de modo que el gas de apantallamiento contenido en el tubo 38 rodee los chorros de reactivos gaseosos procedentes de los



tubos 45 cuando los gases entran en la zona de reacción 29. El gas de apantallamiento protege la mezcla de hexafluoruro de uranio y de gas conteniendo oxígeno contra el gas reductor durante un tiempo suficiente para que el punto límite de iniciación de la llama de reacción 48 en la zona de reacción 29 no esté en contacto con el tubo 38.

Se han previsto orificios de entrada múltiples 50, construidos preferentemente con el mismo material que la vasisa 13, por ejemplo Monel^R o Inconel^R y estos orificios de entrada se utilizan para introducir el tercer reactivo gaseoso en la zona de reacción en contacto con la composición rica en dióxido de uranio y los subproductos gaseosos. Preferentemente, los orificios de entrada múltiple 50 son elementos tubulares de sección transversal cilíndrica. Los orificios de entrada 50 más próximos a la llama primaria 48 están dispuestos en la zona de reacción de tal manera que la conversión del hexafluoruro de uranio en una composición rica en dióxido de uranio sea sustancialmente completa. En la figura 3, esta posición de los orificios de entrada 50 más próximos a la llama primaria 48 se representa casi cerca de la punta de la llama primaria 48. El gas conteniendo oxígeno se introduce en los orificios de entrada 50 de modo que penetre en la zona de reacción 29 y se mezcle con los productos de reacción. Se produce así una llama secundaria 51 procedente de la combustión del gas reductor residual, dando lugar a su producto de oxidación y a la transformación de la composición rica en dióxido de uranio en una composición rica en óxido (y óxidos) de uranio que incluye algún óxido en un estado de oxidación más elevado que el dióxido de uranio. Los siguientes óxidos son representativos de estos óxidos de uranio: tritaoctóxido de uranio (U_3O_8), trióxido de uranio (UO_3), pentóxido de uranio (U_2O_5),



U_4O_9 y mezclas de cualesquiera óxidos anteriores, con o sin la presencia de una cierta cantidad de dióxido de uranio (UO_2).

La introducción de cada porción del tercer reactivo gaseoso debe hacerse antes de que el calor residual de los materiales que se desplazan a través de la zona de reacción haya disminuido por debajo de la temperatura necesaria para encender la mezcla resultante de estos materiales con el tercer reactivo gaseoso.

- Durante la utilización en otro modo de realización del invento, una circulación continua de un reactivo de un gas que contiene oxígeno elegido en el grupo que contiene oxígeno, aire y mezcla de estos gases, se mantiene en el tubo 33 que conduce a la zona de reacción 29. Un gas de apantallamiento se introduce por los orificios de entrada 39 en el tubo 38 y en la zona de reacción 29. El gas de apantallamiento puede ser un gas no reactivo elegido en el grupo que consiste en nitrógeno, argón, helio, neón, criptón, xenón y mezcla de los mismos o el gas de apantallamiento puede ser un gas reactivo elegido en el grupo que consiste en oxígeno, aire o una mezcla de estos gases, o bien aire, oxígeno o una mezcla de aire y oxígeno con cualquiera de los gases no reactivos mencionados más arriba. Un reactivo constituido por una mezcla de hexafluoruro de uranio y de un gas reductor, se introduce a través del orificio de entrada 41, de la cámara 42 y del tubo 45 en una zona de reacción 29. El gas reductor se elige en el grupo que consiste en hidrógeno, amoníaco disociado y mezclas de estos gases. La circulación de los gases en los tubos 38 y 45 se produce de modo que el gas de apantallamiento contenido en el tubo 38 rodee los chorros de reactivo gaseoso procedentes de los tubos 45 cuando los gases penetran en la zona de reacción 29. El gas de apantallamiento protege la mezcla de



hexafluoruro de uranio y de gas reductor procedente del gas con-
teniendo oxígeno, durante un tiempo suficiente para que el pun-
to límite de iniciación de la llama de reacción 48 en la zona de
reacción 29, no esté en contacto con el tubo 38.

5 Se utilizan orificios de entrada múltiples 50
para introducir el tercer reactivo gaseoso en la zona de reac-
ción en contacto con la composición rica en dióxido de uranio y
los subproductos gaseosos. El gas conteniendo oxígeno se introdu-
ce en los orificios de entrada 50 de modo que penetre en la zona
10 de reacción 29 y se mezcle con los productos de reacción. Se ob-
tiene así una llama secundaria 51 debida a la combustión del gas
reductor residual que forma su producto oxidado y obteniéndose
la transformación de la composición rica en dióxido de uranio
en una composición rica en óxido (y óxidos) de uranio que inclu-
ye algún óxido en estado de oxidación más elevado que el dióxido
15 de uranio.

Una práctica preferida consiste en introducir el
gas que contiene oxígeno como tercer reactivo, con un caudal su-
ficiente para que las moles de oxígeno (O) así introducidas sean
20 igual por lo menos a la suma de las moles de oxígeno necesarias
para conseguir el producto de óxido de uranio deseado (x) y 1/2
el número de moles de gas reductor residual (y), siendo el gas
reductor hidrógeno, menos la suma de las moles de oxígeno en el
gas conteniendo oxígeno y el gas de apantallamiento (z). Se ob-
tiene así la siguiente ecuación $O = (x) + (y) - (z)$.

25 En las figuras 4 y 5, se ilustra otro modo de rea-
lización del invento, utilizándose los mismos números de referen-
cia para identificar los componentes que corresponden a los de
las figuras 1-3. En este modo de realización, el gas que contie-
ne oxígeno como tercer reactivo gaseoso se introduce en la zona
30



de reacción 29 a través de una cámara 60 dotada de una pared 61 que rodea la vasija 32. Los elementos tubulares 62 introducen el gas conteniendo oxígeno en la cámara 60, y las porciones metálicas porosas 63 permiten que se efectúe una circulación de gas conteniendo oxígeno a través de ellas hasta la zona de reacción 29. Las primeras secciones metálicas porosas 63 más próximas a la llama primaria están dispuestas en un emplazamiento donde la conversión del hexafluoruro de uranio en una composición rica en dióxido de uranio, es sustancialmente completa. En las figuras 4 y 5, esta posición se representa casi cerca de la punta de la llama primaria 48. Cuando se introduce el gas que contiene oxígeno a través de las porciones metálicas porosas 63 en la zona de reacción 29, este gas se mezcla con los productos de reacción. Se obtiene así una llama secundaria 51 debida a la combustión del gas reductor residual, dando lugar a la generación de su forma oxidada y a la transformación de la composición rica en dióxido de uranio en una composición rica en óxido (y óxidos) de uranio que contiene algunos óxidos en un estado de oxidación más elevado que el dióxido de uranio.

Las secciones metálicas porosas 63 están hechas de un metal sinterizado tal como Monel^R con una porosidad dada, por ejemplo el Monel^R poroso calidad D fabricado por la Pall Corporation, Cortland, New York. Las secciones 63 permiten al gas conteniendo oxígeno pasar a través de los poros para penetrar en la zona de reacción 29. Se obtienen así numerosos puntos o entradas de distribución del gas que contiene oxígeno a lo largo de la zona de reacción desplazada río abajo respecto a la llama primaria, lo que permite obtener una reacción uniforme entre el gas conteniendo oxígeno, la composición rica en dióxido de uranio y el hidrógeno residual.



El invento permite elegir cualquier relación H_2/O_2 para la región de la zona de reacción 29 adyacente a la boquilla y las relaciones superiores a 4/1 mantienen la temperatura de post-oxidación debajo de un valor máximo deseado de aproximadamente 1.204°C (2.200°F). Por consiguiente, el invento permite establecer en la boquilla una llama altamente reductiva, por ejemplo con una relación de H_2/O_2 de 6 a 1, sin que se produzcan elevadas temperaturas de post-oxidación. El tercer reactivo gaseoso necesario en la operación de post-oxidación para oxidar el exceso de gas reductor, se introduce en una zona de reacción y se distribuye sobre la región de la zona de reacción 29 según se ilustra en las figuras 3-5. Se obtiene así una distribución controlada del calor de reacción de la fase de post-oxidación sobre toda la longitud de la zona de post-oxidación (post-combustión), dando lugar a que la zona de reacción 29 donde se produce la operación de post-oxidación no presente una temperatura de llama superior a 1.204°C (2.200°F) aproximadamente. El gas conteniendo oxígeno puede distribuirse entre los orificios de entrada representados en las figuras 3 y 4, en cualquier proporción, pero sin embargo en un modo de realización preferido del invento, se distribuye en cada orificio de entrada una cantidad del gas conteniendo oxígeno que reparte el calor de reacción de la post-oxidación de manera uniforme a través de la porción de la zona de reacción donde se produce la post-oxidación.

El invento presenta otras ventajas suplementarias debidas a la conversión del hexafluoruro de uranio en una composición rica en óxido de uranio. La composición de óxido de uranio no está sometida a temperaturas superiores a 1.204°C (2.200°F) aproximadamente, y por tanto, las propiedades deseables de la composición y su estructura cerámica no están alteradas debido a la



exposición a elevadas temperaturas en la zona de reacción, (es decir temperaturas notablemente superiores a 1.204°C - 2.200°F -). El invento permite también obtener una mayor capacidad de producción de la composición rica en óxido de uranio en el mismo equipo reactor sin que se presenten temperaturas de llama notablemente superiores a 1.204°C (2.200°F) aproximadamente.

Cualquiera de los modos de realización de aparatos y procedimientos que se representan en las patentes de los Estados Unidos mencionadas más arriba, números 3.796.672; 3.790.493 y 3.814.327, puede ser utilizado con la mejora presentada en este invento. Se hace referencia particular a cualquiera de las configuraciones de orificios de entrada de reactivo, secuencias de puesta en marcha, proporciones molares preferidas para los gases, temperaturas de llama, utilización preferente de condiciones de vacío y distancia "d". Las secuencias de puesta en marcha de la patente de los Estados Unidos mencionada más arriba, número 3.796.672 se modifican de modo que cuando se inicia la circulación del gas que contiene oxígeno, se inicie también la circulación del gas conteniendo oxígeno para la operación de post-oxidación. Las reacciones que se mencionan en la patente de los Estados Unidos, mencionada más arriba, número 3.796.672 pueden aplicarse también a las reacciones del proceso según el invento antes de la fase de oxidación o de combustión de los productos de la llama 48.

Las composiciones ricas en óxidos de uranio producidas en la práctica del invento se presentan bajo la forma de polvos dotados de excelentes propiedades. Los polvos contienen preferentemente más de 95% en peso de óxidos de uranio de los tipos mencionados más arriba, estando el resto constituido en gran parte por iones de fluoruro bajo la forma de fluoruro

de hidrógeno y otros compuestos que contienen uranio, y en los cuales el fluoruro no puede generalmente ser identificado mediante difracción de rayos X. El polvo tiene excelentes propiedades superficiales con una superficie relativamente importante para la composición particular del polvo.

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. - 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, que incluye las operaciones que consisten en:

(a) introducir un primer reactivo gaseoso constituido por una mezcla de hexafluoruro de uranio y un gas que contiene oxígeno en una zona de reacción,

(b) introducir un segundo reactivo gaseoso constituido por un gas reductor en la zona de reacción,

(c) introducir reparamadamente un gas de apantallamiento en la zona de reacción entre el primer reactivo gaseoso y el segundo reactivo gaseoso para impedir temporalmente un mezclado y una relación sustancial entre los primero y segundo reactivos gaseosos hasta que se haya producido una difusión suficiente de los reactivos mientras estos atraviesan la zona de reacción, dando lugar a una reacción que produce una composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas y a productos de reacción gaseosos, y

(d) introducir un tercer reactivo gaseoso constituido por un gas que contiene oxígeno en contacto con la composición rica en dióxido de uranio en forma de partículas y con los productos de reacción gaseosos bajo la forma de corrientes

múltiples, transformando así el gas reductor residual en la zona de reacción en una forma oxidada y oxidando la composición rica en dióxido de uranio para obtener un óxido de uranio más elevado, estando por lo menos una de las múltiples corrientes dispuesta río abajo respecto a la otra de modo que el calor de la reacción se distribuya en la zona de reacción.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por las fases secuenciales que consisten en:

10 (a) introducir el gas de apantallamiento en la zona de reacción,

(b) introducir el gas conteniendo oxígeno para el hexafluoruro de uranio y el tercer reactivo gaseoso en la zona de reacción,

15 (c) introducir el gas reductor en la zona de reacción, y

(d) introducir el hexafluoruro de uranio para formar una mezcla con el gas que contiene oxígeno, penetrando la mezcla en la zona de reacción provisionalmente separada del gas reductor por el gas de apantallamiento.

3. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el gas conteniendo oxígeno y el hexafluoruro de uranio se introducen simultáneamente en la zona de reacción.

4. Método según la reivindicación 1 y 2 caracterizado porque el método se inicia por la fase b, a, c y d respectivamente.

5. Método según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la zona de reacción se purga con gas inerte antes de introducir los reactivos gaseosos en la zona de reacción.

5 6. Método según las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el primer reactivo gaseoso está constituido por una mezcla de hexafluoruro de uranio y porque se introduce un gas que contiene oxígeno en la zona de reacción bajo la forma de una pluralidad de corrientes individuales, estando las corrientes rodeadas por el gas de apantallamiento.

10 7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa a) el primer reactivo gaseoso está constituido por una mezcla de hexafluoruro de uranio y un gas reductor en la zona de reacción y porque en la etapa b) el segundo reactivo gaseoso está constituido por un gas que contiene oxígeno en la zona de reacción.

15 8. Método según la reivindicación 7, caracterizado además por introducir el hexafluoruro de uranio para formar una mezcla con el gas reductor, penetrando la mezcla en la zona de reacción provisionalmente separada del gas conteniendo oxígeno por el gas de apantallamiento.

20 9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el gas reductor y el hexafluoruro de uranio se introducen simultáneamente en la zona de reacción.

10. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el método se inicia por las operaciones secuenciales que consisten en:

25 (a) introducir el gas de soporte que contiene oxígeno y el tercer reactivo gaseoso en la zona de reacción,

(b) introducir el gas de apantallamiento en la zona de reacción,

(c) introducir el gas reductor en la zona de reacción, y

(d) introducir el hexafluoruro de uranio para formar una mezcla con el gas reductor, penetrando la mezcla en la zona de reacción temporalmente separada del gas que contiene oxígeno por el gas de apantallamiento.

5 11. Método según las reivindicaciones 7-10 caracterizado porque la zona de reacción se purga con un gas inerte antes de introducir los reactivos gaseosos en la zona de reacción.

10 12. Método según las reivindicación 7-11, caracterizado porque el primer reactivo gaseoso incluye una mezcla de hexafluoruro de uranio y un gas reductor se introduce en la zona de reacción bajo la forma de una multiplicidad de corrientes individuales, estando las corrientes rodeadas por el gas de apantallamiento.

15 13. Método según las reivindicación 1 a 12, caracterizado porque el gas reductor es hidrógeno, amoníaco disociado o mezclas de estos gases.

20 14. Método según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el gas contiendo oxígeno es oxígeno, aire, o mezclas de estos gases.

25 15. Método según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el gas de apantallamiento es nitrógeno, argón, helio, neón, criptón, xenón, oxígeno, aire o mezclas de estos gases.

16. Método según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el tercer reactivo gaseoso es oxígeno, aire y mezclas de estos gases.

30 17. Método según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque existen más de dos corrientes múltiples

del tercer reactivo gaseoso río abajo las unas respecto a las otras.

18. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
5 METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION RICA EN OXIDO DE URANIO
A PARTIR DE HEXAFLUORURO DE URANIO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco
10 páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 12 mayo 1.976

BERNARDO UNGRIA

D.P.



15

20

25

30



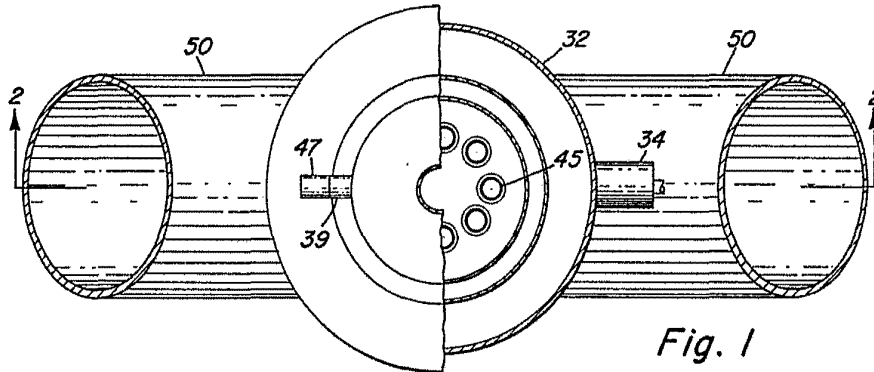


Fig. 1

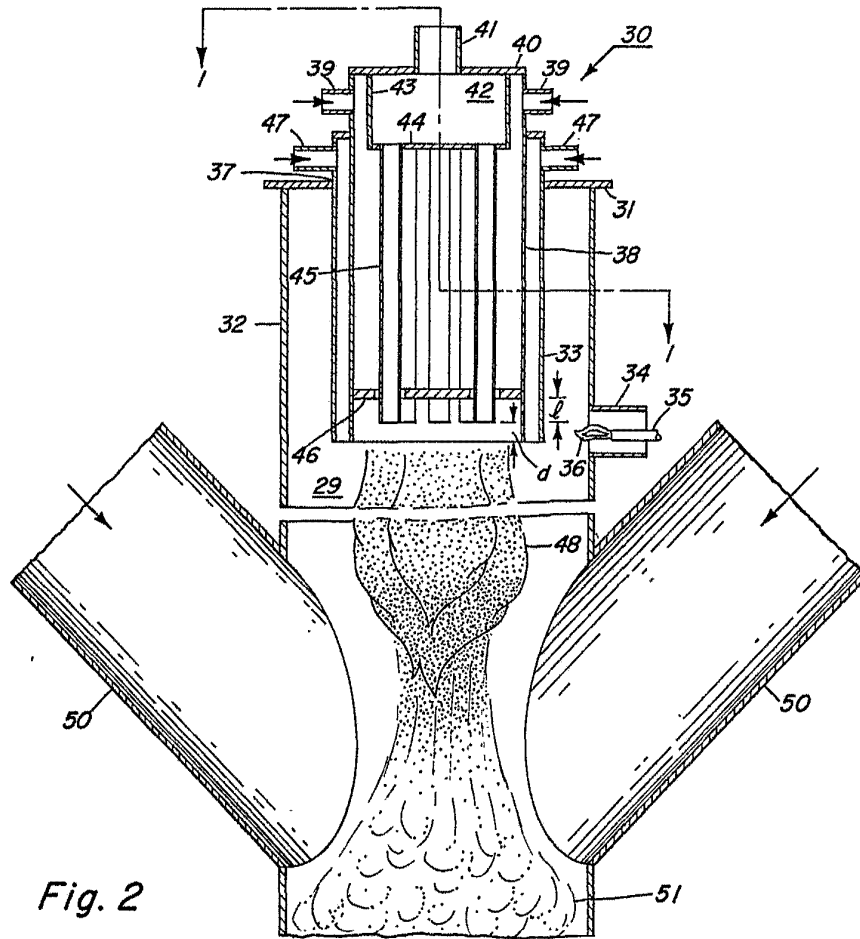


Fig. 2

ESCALA VARIABLE
MADRID, 12 DE Mayo DE 1976
BERNARDO UNGRIG
P. P.

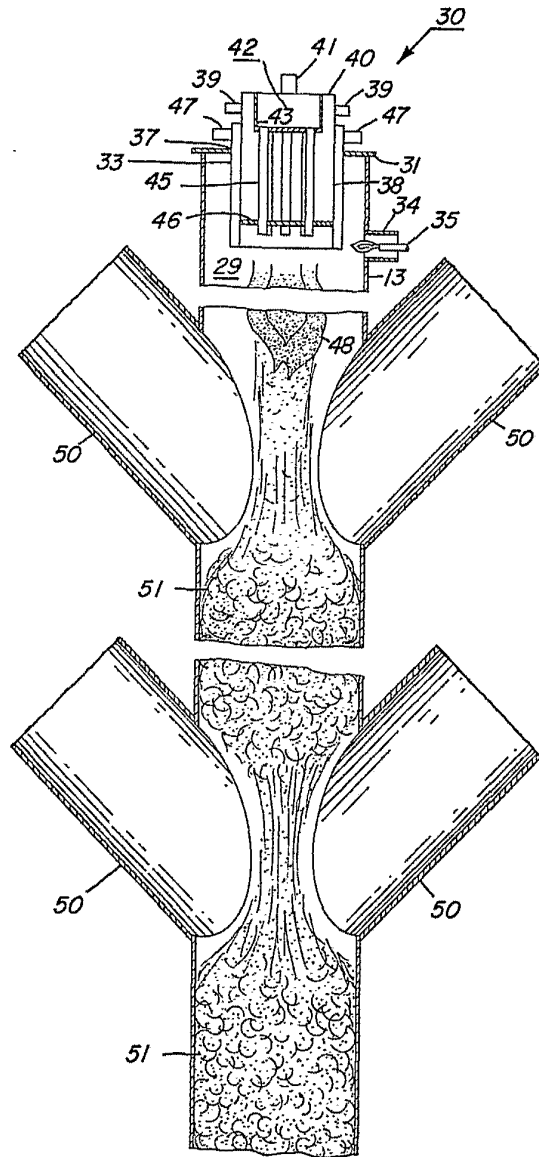


Fig. 3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 12 DE Mayo DE 19 76
BERNARDO UNGER
P. P.

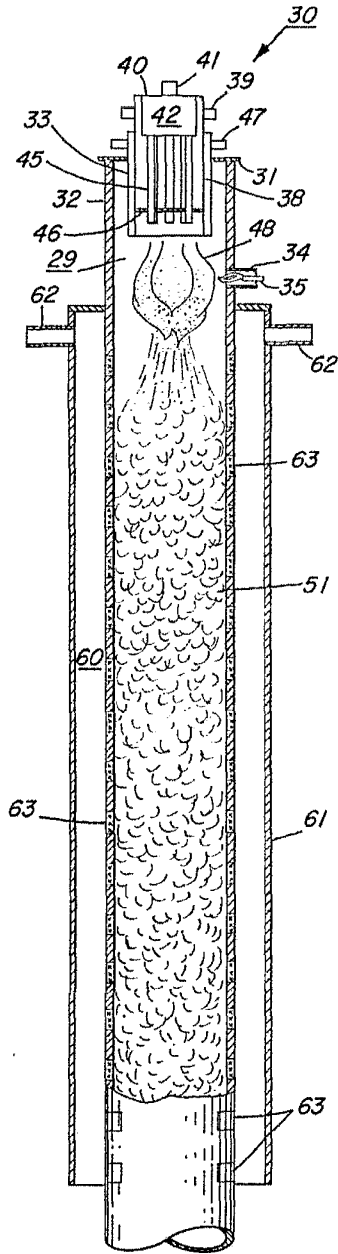


Fig. 4

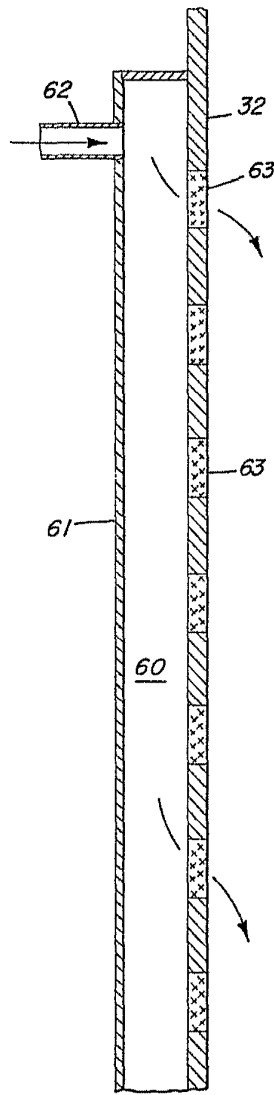


Fig. 5

ESCALA VARIABLE
MADRID, 12 DE Mayo DE 1976
BERNARDO UNGRÍA
P. P.