

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	478495	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	- 9 MAR. 1978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

23 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 28 10 776.8	13 de marzo de 1.978	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 01 G	
24 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COMPUESTOS DE URANIO.		
25 SOLICITANTE (S)		
REAKTOR-BRENNELEMENT UNION GMBH.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6450 Hanau 11, República Federal Alemana.		
26 INVENTOR (ES)		
Dr. Manfred Becker, dipl., Phys. Ulrich Jenezio, Ing. Werner Huber, Techn. Gerhard Reusswig, Ing.		
27 TITULAR (ES)		
28 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de compuestos de uranio de las soluciones de carbonato amónico y soluciones de hidrógeno-fluoruroamónico, así como aguas residuales que contengan fluor, especialmente de los filtrados conteniendo uranio, que se forman en la así llamada conversión AUC en el curso de la obtención de combustibles nucleares de UO_2 . El problema de la recuperación de los compuestos de uranio de tales aguas residuales no es nuevo y en las solicitudes de patente alemana DOS 1.920.479 y 2.057.966 ya están contenidas proposiciones correspondientes para su resolución. Los procedimientos allí mencionados se basan en que la solución alimentada se separa a temperaturas de 60-80 o bien 110°C a través de varios evaporadores en CO_2 , NH_3 y H_2O y en una solución 1-n de HF-ácido libre, en que el CO_2 y NH_3 se elaboran y la solución HF-ácida se mezcla con el NH_3 disuelto en H_2O para iniciar el precipitado de uranio mediante H_2O_2 . Este procedimiento exigía por lo tanto un gasto en aparatos extraordinariamente alto presentándose por lo tanto el cometido de resolver estos problemas en un proceso de procedimiento más sencillo y con ello también con medios técnicos más simples.

Esto se logra según la presente invención debido a que la solución de partida, en una sola pasada a través de un calentador de paso eléctrico, se calienta a unos 95°C con lo cual se libera CO_2 hasta <6 g/l y NH_3 y de la solución que queda bajo alimentación de NH_3 , aire y H_2O_2 a una temperatura de 50-55°C y acelerado por la presencia de cristales de inyección se precipitan los compuestos de uranio ($2 NH_4F \cdot UO_4$) hasta <10 mg/l en la solución residual y a continuación se oxida en un horno a 800°C mediante vapor de agua a U_3O_8 libre de

fluor. Con este procedimiento es posible, sin separación previa en las distintas soluciones, el expulsar el CO_2 junto con proporciones estequiométricas de NH_3 y precipitar de esta solución el uranio inmediatamente con gas de NH_3 y H_2O_2 . Además, para ello solo se necesitan temperaturas de 95°C necesitándose sin embargo una determinada sollicitud de superficies de calentamiento para un recalentamiento local de la misma por encima del valor de temperatura mencionado para evitar que se vuelvan a disolver los gases. Como la superficie de calentamiento normalmente se calienta eléctricamente esto no representa ningún problema técnico.

Ulteriores detalles del procedimiento de la presente invención se desprenden de la descripción a continuación de un ejemplo de ejecución representado esquemáticamente en la figura adjunta.

A través de la tubería 21 se calienta la solución de partida que contiene aproximadamente 250 mg de uranio por litro, 90 gramos de F por litro, 80 g de CO_3 por litro y 130 g de NH_4 por litro, por intercambio térmico en una caldera 4 a $20-25^\circ\text{C}$, a través de la tubería 22 se alimenta a una caldera 2 y allí se calienta por intercambio térmico a $40-60^\circ\text{C}$ y a continuación se alimenta a través de la tubería 23 a un calentador de paso 1 que está calentado eléctricamente, en éste se calienta a 95°C y a través de la válvula de graduación 24 se descarga en la caldera 2. La válvula 24 tiene aquí el cometido de regular la temperatura de salida constante a través del paso del líquido. La solución se mantiene aquí por encima de un pH de 7, no presentándose problemas de material.

Como ya se ha mencionado es importante que en el calentador de paso 1 los elementos de calentamiento muestren una

temperatura superior a los 95°C para que la liberación de CO_2 y NH_3 que se inicia a esta temperatura no se vuelva en parte de nuevo hacia atrás. Esto, sin embargo, sólo es el caso cuando la salida del calentador de paso está libre de presión. Sin embargo también es posible dejar pasar la solución a través de un tejido de tamiz de 5 μ de ancho de malla, no debiendo sobrepasar sin embargo la presión de 150 mm de columna de agua.

Los gases CO_2 , NH_3 y vapor de agua que salen llegan desde la caldera 2 a través de la tubería 25 a un lavador y allí se disuelven. La solución de carbonato amónico que aquí se forma se conduce a través de la tubería 26 de nuevo al dispositivo de conversión de AUC y se puede emplear allí de nuevo para el lavado de la torta de filtrado de AUC.

La solución que entra continuamente desde el calentador de paso 1 al depósito 2 se empobrece con respecto a la concentración de CO_3 de 80 g por litro a $<6\text{g}$ por litro. Simultáneamente salen aproximadamente 30 de 130 g de NH_4 por litro y un 10% de agua, como se ha descrito, a través de la tubería 25.

La solución que se acumula en el depósito 2 se enfría por intercambio térmico lentamente con la solución de partida alimentada a través de la tubería 22 y se evacua con unos 60°C a uno de los dos depósitos de precipitación 3. A través de una válvula de tres direcciones 31 en la tubería de alimentación 40 se puede conmutar en cada caso de uno a otro depósitos de precipitación. En estos ya se encuentran de la precipitación anterior cristales de inyección y algo de solución de $\text{NH}_4\text{-F}$, para que la precipitación a continuación se desarrolle más acelerada.

Cuando el depósito de precipitación 3 está lleno, se introduce en la solución, ahora calentada a 50-55°C, gas de NH₃ y algo de aire hasta que la proporción entre NH₄ y F sea de aproximadamente 1,1:1, lo que es el caso con aproximada-
5 mente 100 g de F por litro a un valor pH de 8,8-9. Tan pronto como esté cumplida esta condición se precipita con H₂O₂ el uranio como un compuesto de amoniaco y fluor hasta a concen-
traciones de 10 mg de uranio por litro en el filtrado.

A la suspensión así formada se le alimenta además
10 a través de la tubería 11 un agente auxiliar de filtración, que obliga a los finos cristales que contienen uranio a una sedimentación más rápida sobre el fondo del depósito de pre-
cipitación.

La solución de hidrógenofluoruro amónico sobrenadan-
15 te se alimenta entonces a una temperatura de unos 40°C desde el depósito 3 a través del sistema de tuberías 35 a la caldera 1 y sirve allí para calentar la solución alimentada de la tu-
bería 21. Para el control de todo este procedimiento es conve-
niente extraer muestras de este depósito 4 y conducirlos a
20 un análisis de uranio. A continuación se alimenta el contenido del depósito 4 a través de la tubería 27 a un dispositivo de
clase conocida para la eliminación del fluor mediante precipi-
tación con cal.

El producto de precipitación sedimentado en la cal-
25 dera 3 denominado peroxofluoruranato de amonio se extrae a través de la tubería 42 y la válvula de tres direcciones 32 y se alimenta al dispositivo de filtro 5. La solución de hi-
drógenofluoruro amónico que aquí se sigue separando se conduce a través de la tubería 41, la tubería 40 y la válvula de tres
30 direcciones 31 de nuevo al depósito de precipitación 3. El com-

puesto de uranio que queda en el filtro 5 se ha de liberar ahora solo del fluor ya que éste pudiera conducir en la ulterior elaboración a considerables problemas de material. Para ello se conduce el contenido del filtro a un horno 6, convenientemente calentado eléctricamente, y allí se oxida con ayuda de vapor de agua a U_3O_8 libre de fluor. La proporción de fluor baja aquí de un 10% a aproximadamente un 0,01%. Los vapores de HF que se forman se introducen en un depósito 7 llenado con NH_3-H_2O y se neutraliza así. La solución de NH_4F libre de uranio que se forma llega entonces con aquella del depósito de precipitación 3 a través de la tubería 35 al depósito 4 y allí se sigue elaborando en la forma descrita.

Este proceso demuestra que con medios relativamente sencillos, y evitando problemas de material, es posible elaborar las mencionadas soluciones residuales ahorrando energía y retornar los productos de partida en su mayor parte de nuevo al proceso de obtención para el producto final UO_2 .

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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la recuperación de compues-
tos de uranio de las soluciones de carbonato amónico y solu-
ciones de hidrógenofluoruro amónico así como aguas residua-
les que contienen fluor, especialmente de los filtrados que
contienen uranio, que se forman en la así llamada conversión
AUC en el curso de la obtención de combustible nuclear UO_2 ,
caracterizado porque la solución de partida se calienta en
una sola pasada a través de un calentador de paso eléctrico
10 hasta a unos $95^{\circ}C$, de esta manera se libera CO_2 hasta a 6g/l
y NH_3 y de la solución que queda, bajo alimentación de NH_3 ,
aire y H_2O_2 a una temperatura de $50-55^{\circ}C$ y acelerado por la
presencia de cristales de inyección se precipitan los compues-
tos de uranio ($2 NH_4F.UO_4$) hasta <10 mg/l en la solución re-
15 sidual y a continuación se oxidan en un horno a $800^{\circ}C$ mediante
vapor de agua a U_3O_8 libre de fluor.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque los gases CO_2 y NH_3 liberados se disuelven
en un lavador y se retornan como solución de carbonato amónico
al dispositivo de lavado para la torta de filtración de AUC en
la conversión de AUC.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la solución de hidrógenofluoruro de amonio
libre de uranio que se forma en la precipitación de los com-
puestos de uranio se alimenta a una conocida precipitación con
cal para la eliminación del fluor.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación de NH_3 , aire y H_2O_2 , para el precipitado de uranio se efectua de manera que se presente una proporción entre NH_4 y F de 1,1:1 y la solución muestre un valor pH de 8,8-9.

5

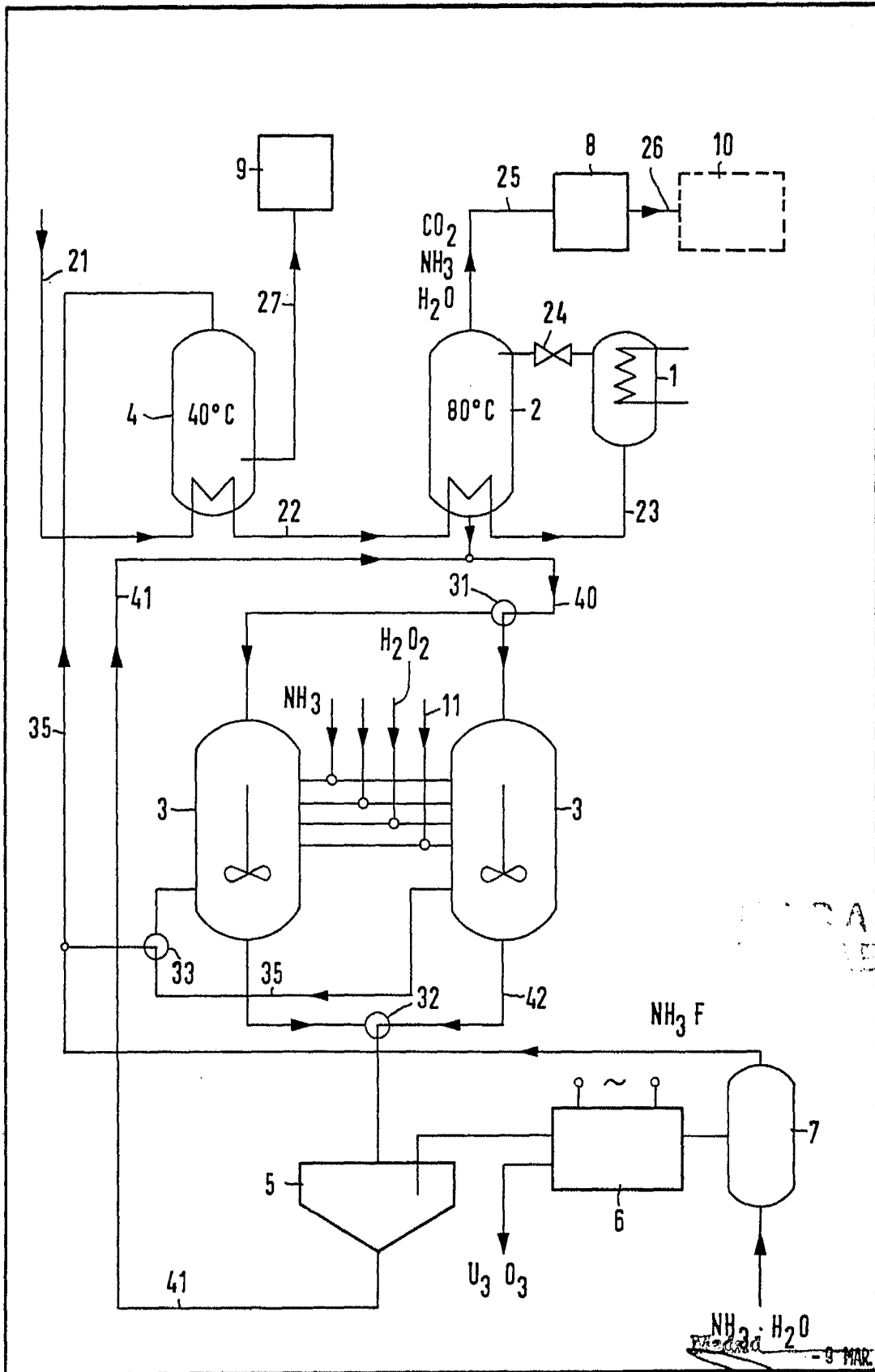
5.- Procedimiento para la recuperación de compuestos de uranio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

10

Madrid,

- 9 MAR 1979
 REAKTOR-BRENNELEMENT UNION GMBH.
 J. M. GOMEZ ACEBO Y PONSU
 c. p. Firmado: J. Suarez Diaz



REDA
LE

NH₃: H₂O
- 9 MAR 1979

J. M. GONZALEZ Y POMERO
p. Firmado: J. Suarez Diaz