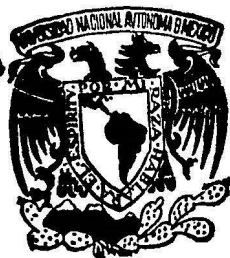


24
32

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**"OBTENCION DE NITRATO DE URANILO A PARTIR
DE HEXAFLUORURO DE URANIO"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A
FRANCISCO JAVIER GARCIA CUELLAR

MEXICO, D. F.

1986



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

Introducción	1
Capítulo I.- Generalidades sobre la Química del Uranio .	
1.1 .- Antecedentes	4
1.2 .- Propiedades Físicas y Químicas del Uranio Elemental.	7
1.3 .- Uranio en Solución	10
1.3.1 .- Soluciones de Uranio (III)	10
1.3.2 .- Soluciones de Uranio (IV)	11
1.3.3 .- Soluciones de Uranio (V).....	12
1.3.4 .- Soluciones de Uranio (VI)	13
1.3.5 .- Soluciones de Uranio no acuosas	14
1.4 .- Características de los principales compuestos que in- tervienen en la obtención de Nitrato de Uranilo	16
1.4.1 .- Propiedades Físicas del Hexafluoruro de Ura- nio	16
1.4.2 .- Propiedades Químicas del Hexafluoruro de Uranio	22
1.4.3 .- Absorbentes sólidos empleados como Trampas Químicas para atrapar al Hexafluoruro de Ura- nio en flujos gaseosos	29
1.4.4 .- Propiedades Físicas y Químicas del Fluoruro - de Uranilo	32
1.4.5 .- Propiedades Físicas y Químicas de los Óxidos de Uranio	36
1.4.6 .- Propiedades Físicas y Químicas del Nitrato de Uranilo	36
Capítulo II.- Métodos de Conversión del Hexafluoruro de -- Uranio a Óxido de Uranio .	
2.1 .- Características de los Procesos de Conversión	42
2.2 .- Eliminación práctica de los Fluoruros residuales ...	48
2.3 .- Naturaleza y Potencial de los métodos de Conversión.	54

Capítulo III .- Experimentación .

3.1 .-	Descripción del Equipo	59
3.2 .-	Operaciones de Transvase e Hidrólisis del Hexafluoruro de Uranio	62
3.2.1 .-	Determinación de las condiciones óptimas para efectuar el transvase	62
3.2.2 .-	Operación de Hidrólisis del Hexafluoruro de Uranio transvasado	64
3.3 .-	Determinación del Proceso más adecuado para obtener $UO_2(NO_3)_2$ con un bajo contenido de Fluoruros	66
3.4 .-	Determinación de la Concentración de Fluoruros	74

Capítulo IV .- Resultados y Conclusiones .

4.1 .-	Pruebas de transvase	79
4.2 .-	Operaciones de Hidrólisis y Secado de las muestras..	83
4.3 .-	Pruebas de Calcínación	86
4.3.1 .-	Calcínación del Fluoruro de Uranilo	86
4.3.2 .-	Calcínación del Nitrato de Uranilo	88
4.4 .-	Conclusiones	97

Apendices .

A).-	Esquema de la Cámara de Transvase	99
B).-	Manual de Operación para la Cámara de Transvase del Hexafluoruro de Uranio en fase gaseosa	101
C).-	Medidas de Seguridad para el Manejo del Hexafluoruro de Uranio	106
	Bibliografía	110

I N T R O D U C C I O N

México ha sido un productor de energéticos no sólo para sus propias necesidades sino incluso un exportador energético. Con excepción de los primeros años de la década de los setentas cuando se convirtió en importador neto, este país ha sido autosuficiente en energía a todo lo largo de su modernización con ello, se ha arraigado un principio básico de carácter nacionalista.

Como queda explícito en el Programa Nacional de Energéticos, la alternativa nucleoelectrica está considerada por el Gobierno Mexicano como una de las opciones energéticas a desarrollar en el curso de los próximos años en el país. El programa nucleoelectrico que define el Programa Nacional de Energéticos tiene fuertes implicaciones sobre el sistema generador de Tecnología.

México no se encuentra en condiciones para plantearse el desarrollo de una tecnología nacional para la construcción de plantas nucleoelectricas, con diseño básico propio porque para ello requeriría de largos periodos y de enormes recursos financieros y humanos que no existen o que no se pueden justificar. Optar por tal camino haría nula la intención de que en el corto y mediano plazo, la energía nuclear apoye la autosuficiencia energética y haría nula la intención de lograr el menor costo posible.

El camino que sí tiene abierto México, es el de seleccionar una tecnología, la que más se preste y convenga, para las características y condiciones del país y asimilarla lo más rápidamente posible. Esta asimilación deberá contar con las siguientes etapas: Preparación de un núcleo básico de recursos humanos, que sobre la experiencia hallan adquirido la capacidad de entender y absorber tecnología, sobre todo para identificar puntos críticos; transferir la tecnología median

te una serie , de medios y mecanismos usuales en este tipo de procesos ; utilizar la tecnología para lograr la capacidad nacional de reproducir los procesos , sistemas y equipos y finalmente , a partir de la tecnología importada , lograr adaptaciones , mejoras e inclusive , por que no , avances hacia nuevas concepciones básicas , que se podrían considerar , aportes tecnológicos nacionales .

Precisamente , uno de los objetivos que tiene este trabajo es el de conocer las condiciones idoneas para el manejo de un compuesto estratégico , en el Ciclo de Combustible Nuclear , como lo es el Hexafluoruro de Uranio .

En las plantas nucleoeléctricas , el problema de proveer combustibles es mucho más complejo que en los otros tipos o sistemas termoeléctricos . Pues a diferencia de las plantas que utilizan combustibles fósiles , donde el energético se encuentra casi listo para usarse , en el caso nuclear es muy diferente .

Para obtener combustibles nucleares a partir de la materia prima , el Uranio , hay que realizar una serie de procesos . Esto se complica aún más , al existir diferentes tipos de reactores que utilizan diferentes tipos de combustibles . Y para fabricar , cada uno de ellos se siguen diferentes caminos , cada uno de ellos con diversos procesos . A cada conjunto de procesos que llevan a obtener un combustible y luego de utilizarlo , a los procesos seguidos para desechar los residuos se le llama ciclo de combustible nuclear .

El objetivo específico de este trabajo , es la obtención a partir del Hexafluoruro de Uranio , de Nitrato de Uranilo con una baja concentración (menor a 50 ppm) de fluoruros residuales . La finalidad de esta conversión , es poder determinar la composición isotópica del Uranio por Espectrometría de Masas de Ionización Térmica , técnica que requiere el manejo de muestras sólidas , ya que no existe , por el momento , en la UNAM un espectrometro de masas capaz de realizar el análisis isotópico del Uranio , directamente como Hexafluoruro de Uranio

en fase gaseosa .

La necesidad de determinar la composición isotópica del uranio en muestras del Hexafluoruro de Uranio se debe al desarrollo de un proyecto conjunto entre el Instituto de Física y el Centro de Instrumentos , ambos de la Universidad Nacional Autónoma de México , para el montaje de una planta experimental a nivel laboratorio con el objetivo de realizar el enriquecimiento isotópico del uranio , por el Método de Ultracentrifugación .

Es aquí donde radica la importancia de este trabajo , dado que en el proceso de enriquecimiento del uranio es fundamental conocer las condiciones más idóneas para el manejo del Hexafluoruro de Uranio . Es decir , la tecnología para enriquecer Uranio se puede dominar por desarrollo o por transferencia, adquiriéndola de otro lugar donde se tenga o bien por una combinación de ambos mecanismos . En particular , la importación para enriquecer Uranio está fuera de consideración , pues desde su origen , militar , es uno de los secretos más firmemente guardados , los pocos países que tienen esta tecnología no tienen ningún interés en transferirla , pues además de las implicaciones políticas que conlleva , no desean romper un monopolio que les favorece .

El ciclo del combustible nuclear agrupa un conjunto de procesos muy diversos , relacionados con diferentes ramas de la ciencia , tales como la Geología , la Física , la Química , la Economía , etc. En general , los procesos implican técnicas o tecnologías que son novedosas en México , pero cuyo dominio no está lejano , bastando con un esfuerzo especial para llegar a manejarlas en un plazo corto . Es necesario emprender un programa nucleoelectrico que no dependa en lo fundamental del extranjero . El desarrollo del sector energético tiene que estar basado en nuestros propios recursos , reforzando la soberanía nacional , con autodeterminación y avance tecnológico .

C A P I T U L O I

GENERALIDADES SOBRE LA QUÍMICA DEL URANIO .

1.1.- Antecedentes .-

En el año 1789 , el químico alemán Martín Heinrich Klaproth, descubrió que el mineral Pechblenda al que se suponía constituido por cinc, hierro y tungsteno, contenía una sustancia "semimetálica" cuyas reacciones diferían de los metales indicados . Supuso, acertadamente, que había descubierto un nuevo elemento químico al que bautizó con el nombre de Uranio en honor al planeta Urano, descubierto por Sir William Herschell en 1781 . M.H. Klaproth , trató de aislar al uranio y creyó haberlo conseguido, reduciendo con carbón el óxido de uranio mezclado con aceite , pero en realidad lo que obtuvo fué el dióxido de uranio cuyo aspecto semimetálico le hizo creer que era uranio metálico . Esta creencia fué compartida por los químicos de su época hasta que en 1841, el químico francés E. Peligot demostró que se trataba de un óxido y logro obtener el uranio elemental por reducción de su cloruro anhidro con potasio metálico .

El uranio elemental, era un metal poco común su uso estaba limitado a algunos vidrios, esmaltes y aceros . No fué sino hasta 1886 cuando H. Becquerel descubrió la radiactividad natural del uranio con lo que se inició una nueva etapa, en la que tras el esfuerzo de muchos y geniales investigadores, se ha culminado a mediados del presente siglo , el desarrollo de la energía nuclear .

El 6 de Enero de 1939, los físicos alemanes Otto Hahn y Fritz Strassmann (1) , comunicaron que las sustancias que contenían uranio y habían sido sometidas a un bombardeo con neutrones, parecían contener los elementos Bario, Lantano, Cerio y Kriptón . Es decir, existe una tendencia de los elementos pesados a descender a un mínimo de la curva de energía rompiendo

sus nucleos . Esto se muestra, en las series de cambios por los cuales elementos como el uranio se rompen en etapas con la emision de una o más partículas a la vez, con el objeto de lograr un nucleo más ligero . Sin embargo, es posible que se --- efectúe un cambio mucho más espectacular en el que un elemento pesado, como el uranio, prácticamente se parte en dos nucleos mucho más ligeros . A este rompimiento en gran escala se le conoce por "Fisión" (2) .

La energía liberada en las reacciones de fisión auto-sostenidas o en cadena , es una fuente potencial de fuerza pacífica casi ilimitada para el hombre . Las reacciones en cadena -- controladas , en plantas de reacciones nucleares, proveen de --- electricidad a varios lugares del mundo .

Mientras que la fisión nuclear se utiliza , en la actualidad, como fuente de energía se espera que la fusión nuclear sea en el futuro una fuente ilimitada de energía (3) .

Las reacciones de fusión nuclear , son potencialmente mayores fuentes de energía que las reacciones de fisión, además que la fusión, a diferencia de la fisión , no deja desechos radiactivos que requieran precauciones costosas para almacenar los sin peligro y para su eliminación . La fusión nuclear requiere que se acerquen , lo suficiente para fusionarse, dos nucleos cargados positivamente y que por ello se repelen mutuamente .

La probabilidad de una reacción de fusión es muy pequeña a menos que los nucleos choquen con una energía enormemente alta. Para obtener esta energía , los átomos ueben ser inicialmente calentados a 2×10^7 C , pero una vez que comienza la fusión , el calor de esta reacción "termonuclear" , rinde la energía suficiente para su sostenimiento .

El descubrimiento de la fisión nuclear como fuente de -- energía , culminó uno de los más grandes dramas de la Historia

La Segunda Guerra Mundial. Ahora , este conocimiento puede --
utilizarse para nuestra seguridad , nuestra salud y muchos o--
tros beneficios , todavía imprevistos .

La era nuclear , que comenzó en la oscuridad de una gue--
rra mundial , nos ofrece beneficios a partir de nuevos usos pa
cíficos . El control final de la fusión nuclear será su epi--
logo .

1.2 .- *Propiedades Físicas y Químicas del Uranio Elemental .-*

El peso atómico del uranio elemental , según la escala unificada establecida en 1962 , que toma como base al $^{12}\text{C} = 12.000$ es 238.03 . El uranio natural es una mezcla de tres isótopos- U-238 , U-235 y U-234 en proporción de : 99.28% , 0.71 % y --- 0.006 % respectivamente .

El uranio elemental , recién preparado , es un metal de aspecto plateado , dúctil , maleable, ligeramente paramagnético y suele presentarse en cristales ortorómbicos (5) . En la tabla # 1 se reseñan otras propiedades físicas del uranio .

Tabla # 1 .

Propiedades Físicas del Uranio (4) .

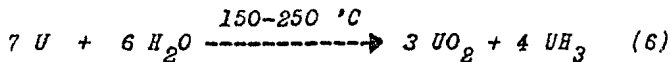
Densidad (25 °C)	19.04 g/cm ³ .
Punto de Fusión	1132 °C .
Punto de Ebullición	3318 °C .
Calor Latente de fusión	4.7 Kcal/mol .
C. Latente de Evaporación	106.7 Kcal/mol.
Entalpia (25 °C)	1.521 Kcal/mol.
Entropía (25 °C)	11.99 cal/mol .
Conductividad Térmica	0.071 cal/cm seg °C .
Conductividad Eléctrica	3.45×10^4 (OHk-cm) ⁻¹ (A 0°C)

El uranio es fuertemente electropositivo, su posición en la serie electromotriz es próxima a la del Berilio; es decir, contigua a la del aluminio . Por ello los compuestos de Uranio se incluyen entre los difícilmente reducibles y el Uranio metal , no puede obtenerse por reducción con Hidrógeno .

El uranio metálico, es muy reactivo y si bien sería exage

rado decir que reacciona con todos los elementos a excepción de los gases nobles, si lo hace con un gran número de ellos, - metales y no metales. El uranio metálico, en polvo o limaduras, es pirofórico en presencia de oxígeno; con el metal compacto no se produce este fenómeno, aunque se cubre rápidamente de una película de óxido pasando de color plateado inicial a color negro con estados intermedios.

La reacción del Uranio elemental con el agua es compleja, formandose dióxido de uranio e hidrógeno, este último reacciona de nuevo con el uranio formando el hidruro. Si la reacción se produce con vapor de agua sobrecalentado, puede ser muy v lenta :



En la tabla #2, se resumen las principales reacciones del Uranio con los no metales y en la tabla # 3, la acción de los ácidos concentrados con el uranio metálico.

Tabla # 2.

Reacciones del Uranio con los no metales (?) .

Reactivo	Temp. De Reacción(°C)		Productos
	Uranio Masivo//Uranio Dividido		
Hidrógeno	250	25	UH ₃
Carbono	1800-2400	800-1200	UC, U ₂ C ₃ , UC ₂
Nitrógeno	700	500	UN, UN _{1.75} , UN ₂
Oxígeno	150- 350	Pirofórico	UO ₂ , U ₃ O ₈
Cloro	500 -600	150-180	UCl ₄ , UCl ₅ , UCl ₆
Agua	100	25	UO ₂
Fluoruro de hidrógeno -		200-400	UF ₄

Tabla # 3 .

Efecto de los acidos concentrados sobre el
Uranio Metálico (8) .

Acido	Velocidad de Reacción	Productos de Reacción	Observaciones
HF	Lenta	UF ₄	Se forma película insoluble .
+ HCl	Rápida	UCl ₃ , UCl ₄ residuo negro	-----
HNO ₃	Media	UO ₂ (NO ₃) ₂	Con uranio finamente dividido reacciona rápidamente .
H ₂ SO ₄	Lenta	U(SO ₄) ₂	No hay reacción con ácido diluido.
H ₃ PO ₄	Lenta	U(H ₂ PO ₄) ₂	La reacción es rápida en H ₃ PO ₄ concentrado y caliente .
= HClO ₄	Rápida	-----	Insoluble en HClO ₄ diluido

+ Cuando se disuelve uranio en HCl concentrado, se produce un precipitado oscuro, formado por la hidroxihidruros del tipo HU(OH)₂ según Karabash (4) . Para lograr , la disolución total es necesaria la presencia de un oxidante fuerte .

= Las virutas o el Uranio en polvo dan una reacción muy violenta con el HClO₄ concentrado .

El Uranio metal , es prácticamente inerte a los alcalis .

1.3 Uranio en Solución :-

Muchos compuestos de Uranio son solubles en agua o en soluciones acuosas de ácidos ; por tanto , una parte importante de la química del uranio, en particular la de su analítica, y algunas etapas del ciclo de combustible nuclear , se refieren al comportamiento de este elemento en soluciones acuosas .

El Uranio se presenta en cuatro estados de oxidación , en solución acuosa : U(III) , U (IV) , U (V) , U (VI) . Las especies iónicas complejadas correspondientes se suelen representar por : U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ y UO_2^{++} .

Los iones UO_2^+ y UO_2^{++} contienen dos átomos de oxígeno unidos en línea recta con el Uranio . Puesto que ninguna acidez - conseguible es capaz de separar dichos átomos de oxígeno , los iones UO_2^+ y UO_2^{++} no pueden considerarse como productos de hidrólisis, de cationes de carga positiva más alta .

Los iones U^{3+} y UO_2^+ son inestables en solución acuosa, el primero se oxida con extraordinaria facilidad a U^{4+} (es un agente reductor potente) el segundo se descompone en una mezcla de U^{4+} y UO_2^{++} .

1.3.1 Soluciones de Uranio (III) .-

Las soluciones de Uranio (III), pueden prepararse : por disolución de una sal del tipo UX_3 , fundamentalmente UCl_3 o UBr_3 ; por reducción de soluciones de Uranio (IV) o de Uranio (V) ; electrolíticamente o con reductores metálicos, tales como el aluminio o magnesio metálico .

Las soluciones de Uranio (III) son de color rojo intenso, muy inestables , oxidándose a Uranio (IV) con gran facilidad incluso en ausencia de oxígeno. Reducen lentamente al agua con desprendimiento de hidrógeno libre .

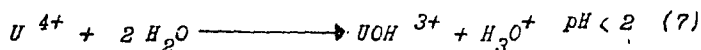
Debido a su inestabilidad , no se conocen detalladamente

los procesos de hidrólisis, ni las condiciones que forman a los complejos; las investigaciones realizadas parecen indicar que el Uranio (III) ocupa una posición intermedia entre el Uranio (IV) y el Uranio (VI) en relación con la hidrólisis de sus sales y que su tendencia a formar complejos es baja.

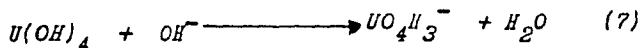
1.3.2. Soluciones de Uranio (IV) .-

El Uranio (IV), está presente en solución acuosa ácida, como ión simple U^{4+} , posiblemente solvatado, $U(H_2O)_n^{4+}$ donde $n = 6$ ó 8 .

Las soluciones de sales de Uranio (IV) tienen reacción fuertemente ácida, lo cual indica que se produce hidrólisis, de acuerdo con la siguiente reacción:



A pH mayores a dos, la reacción es más compleja produciéndose iones polinucleados del tipo: $U U(OH)_3^{(4+n)+}$ y también polímeros $U(OH)_4^x$. Incluso el hidróxido de Uranio (IV) tiene carácter de ácido débil y los hidróxidos alcalinos aumentan su solubilidad (9):



Las soluciones de U^{4+} tienen un color verde característico y aunque son mucho más estables que las de U^{3+} pueden oxidarse a Uranio (VI) por el oxígeno del aire u otros agentes oxidantes por ello se utilizan como reductores en análisis volumétrico. Las soluciones de U^{4+} se preparan disolviendo sales de U(IV); por reducción del UO_2^{++} con diversos metales (Pb, Zn, Bi, Cd, etc.) o sus amalgamas, o bien por reducción electrolytica; por reducción fotoquímica de uniones o compuestos orgánicos.

El ión U^{4+} , forma complejos con aniones inorgánicos, algunos de ellos se muestran en la tabla # 4; así como sus --

constantes de equilibrio y fuerza iónica .

Tabla # 4 .

Algunos Complejos del Uranio IV (6) .

Reacción	K(25°C)	Fuerza Iónica
$U^{4+} + Cl^{-} \rightleftharpoons UCl^{3+}$	2.0 ± 0.5	1.0
$U^{4+} + Br^{-} \rightleftharpoons UBr^{3+}$	1.5 ± 0.5	1.0
$U^{4+} + SCN^{-} \rightleftharpoons USCN^{3+}$	3.1 ± 2	1.0
$U^{4+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons USO_4^{2+} + H^{+}$	330 ± 30	2.0
$U^{4+} + HF \rightleftharpoons UF^{3+} + H^{+}$	10^6	2.0

El U^{4+} forma también complejos con los aniones oxalato, acetato y carbonato, pero sus constantes no son muy bien conocidas. Numerosos agentes quelantes, como las betadictonas y las bases de schiff, derivados de la trifluorofosfina y otros muchos compuestos forman también complejos con el U(IV), algunos de aplicación analítica.

1.3.3 Soluciones de Uranio (V) .-

La existencia del ión UO_2^{+} en solución acuosa, se ha de mostrado por estudios polarográficos de reducción del ión UO_2^{++} (7). Pueden prepararse soluciones diluidas (0.001 M) del ión UO_2^{+} , por varios métodos:

- a).- Reducción electrolítica del UO_2^{++} a pH 2.5 a 3.
- b).- Reducción con hidrógeno, amalgama de cinc o solución de U^{4+} del UO_2^{++} .
- c).- Disolviendo directamente en agua, un halógeno tipo Ux_5 , normalmente UCl_5 .

El ión UO_2^{+} , es muy inestable y se descompone rápidamente en U^{4+} y UO_2^{++} ; no obstante en el intervalo de pH 2 - 4 -- puede mantenerse bastante tiempo sin que la reacción de descomposición sea importante .

1.3.4. Soluciones de Uranio (VI) .-

La existencia del ión UO_2^{++} , en solución acuosa a pH 2.5 ha sido firmemente establecida por numerosos investigadores; a pH más elevado , debido a los procesos de hidrólisis, las especies iónicas son más complejas .

La preparación de disoluciones de UO_2^{++} , se suelen hacer disolviendo UO_3 , en un ácido apropiado , recuerdese el carácter anfótero de este óxido ; también puede prepararse disolviendo el uranio metal o sus óxidos inferiores en un ácido oxidante , como el ácido nítrico . En la mayoría de los casos , son estables incluso a elevadas temperaturas y muy solubles en medio ácido (Sulfato, Fluoruro, Nitrato , etc.). A alta temperatura , si no hay un exceso de ácido libre , se hidrólizan y reprecipitan al UO_3 .

Las sales de uranilo que se obtienen por cristalización - de una solución ordinaria contienen moléculas de agua y no pueden ser deshidratadas totalmente , sin descomposición (por ej. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) . Hay que recurrir a métodos sofisticados para obtenerlas en estado anhidro .

Las soluciones de sales de uranilo tienen pH netamente -- ácido , debido a la hidrólisis , por ello las sales de uranilo disuelven fácilmente al UO_3 , formando iones poliméricos, que pueden considerarse uranatos de uranilo .

Cuando se añade una base , a una sal de uranilo, la precipitación comienza a un pH entre 4 y 7 , dependiendo de la -- concentración de uranio . Las reacciones de precipitación son complejas y al equilibrio se llega lentamente , el hidróxido - $UO_2(OH)_2$, no se consigue más que en condiciones muy rigurosas.

Los precipitados obtenidos por la adición de hidróxido de amonio o de sodio, se les denomina generalmente por Diuranatos ($U_2O_7(NH_4)_2$ o $U_2O_7Na_2$), son mezclas de poliuranatos de composición bastante compleja y variable (9,7,12).

El ión UO_2^{++} forma complejos en solución acuosa con casi todos los aniones comunes. En solución acuosa diluida con -- aniones monobásicos fuertes, la complejación es débil; sin embargo, su capacidad de complejación, en general es superior a la que habría que esperar de un ion de sus características.

La mayoría de los complejos del ion UO_2^{++} con compuestos inorgánicos son solubles en agua y su existencia debe ser tomada en consideración en los métodos de separación y de determinación de este elemento.

Por otra parte, la tendencia a formar complejos con el ion fluoruro es fuerte y el fluoruro de uranilo es un electrolito débil. Los complejos que forma el UO_2^{++} con los aniones sulfato y carbonato son estables, incluso en solución diluida y son fuertemente retenidos por los cambiadores iónicos, en lo cual se basan numerosas técnicas de separación de uranio tanto a nivel industrial, como a escala analítica (13,14).

1.3.5. Soluciones no acuosas de Uranilo .-

El ión UO_2^{++} forma un gran número de complejos con reactivos orgánicos que son solubles en disolventes orgánicos. También una serie de compuestos de uranilo, tales como el nitrato, cloruro, bromuro y tiocianato, son muy solubles en numerosos disolventes orgánicos, alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, etc., de especial interés es el $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, que en algunos disolventes orgánicos (ej.: el éter dietílico), pierde el agua asociada al formarse una segunda fase.

La solubilidad de las sales de uranilo, en particular la del nitrato, en algunos disolventes orgánicos se atribuye a

la asociación química entre la molécula de la sal y el disolvente, dando lugar a una especie no ionizada de propiedades casi orgánicas (13) .

Según algunos autores (13,14) , ello se debe a que el ión UO_2^{++} tiene una estructura lineal (O-U-O), está rodeado por seis oxígenos situados en un plano diametral al eje del ión y que pertenecen a seis moléculas de agua de solvatación . Dichos oxígenos pueden ser sustituidos parcial o totalmente por otros grupos donadores de electrones del anión asociado (NO_3^-) y el disolvente orgánico rodeando al ion uranilo , da una atmósfera de características semiorgánicas, que favorecen la disolución del UO_2^{++} en el medio orgánico.

Según este mecanismo el UO_2^{++} es el aceptor de electrones y el anión y el propio disolvente los donadores de electrones. Los donantes son generalmente átomos de oxígeno que forman parte de los grupos funcionales del disolvente , aunque pueden ser también otros elementos o grupos atómicos .

Todo ello es de gran importancia para la separación y purificación del uranio , tanto con fines analíticos, como a escala industrial .

1.4. Características de los Principales Compuestos de Uranio que intervienen en la obtención del Nitrato de Uranilo .

1.4.1 . Propiedades Físicas del Hexafluoruro de Uranio .-

A temperatura ambiente , el hexafluoruro de Uranio (UF_6) es un sólido volátil el cual forma cristales transparentes de alto índice de refracción . Los cristales se subliman a presiones inferiores a la atmosférica , a presiones elevadas se funden para formar un líquido incoloro de alta densidad . A pesar de su alto peso molecular el UF_6 , en fase vapor puede aproximarse al comportamiento de un gas ideal .

Las propiedades físicas del UF_6 , en sus varios estados pueden dividirse de la siguiente manera :

Relación de Fase : Punto de Fusión , Presión de vapor del sólido y líquido , punto de ebullición , punto Triple y -- constantes Críticas .

Propiedades Térmicas: Energía libre, calor de formación , Calor Específico , Calores de vaporización y sublimación .

Densidad y Viscosidad .

Relación de Fases .-

a).- Punto de Fusión .- Ruff y Heinselmann dan en el año de 1911 (16) , el valor más antiguo que se conoce del punto de fusión del UF_6 (69.2 a 69.5) . Brickwedde, Hoge & Scott en 1948 (17) un valor del punto de fusión de 64.052 ° C (337.212 °K) para un material que contenía 2×10^{-4} moles de impurezas , siendo este valor el más aceptado .

b).- Presión de Vapor del UF_6 Sólido .- Los primeros valores de presión son reportados en 1911 (16), aunque hay que mencionar que son valores bastantes erraticos debido probable

mente a contaminación por fluoruro de hidrógeno .

Es muy difícil preparar UF_6 completamente libre de fluoruro de hidrógeno, el cual tiende a elevar los valores de la presión de vapor . Por otra parte , es difícil asegurar un completo equilibrio térmico entre el termostato y una masa sólida de UF_6 . Finalmente hay que tener en cuenta la posible producción de fluoruros volátiles , por reacción del UF_6 con el material de construcción del equipo , lo cual puede elevar los valores de presión de vapor . Estas son algunas de las dificultades que se pueden presentar en la determinación de la presión de vapor del UF_6 .

La siguiente relación lineal entre el $\text{Log } P$ vs $1/T$ fué obtenida por investigadores de la Universidad de Columbia(15), intenta la representación precisa de la curva de presión de vapor en una región amplia de temperatura , esta ecuación esta basada en todos los datos experimentales obtenidos por ellos . El tratamiento que emplearon fué el siguiente :

Todos los puntos experimentales fueron graficados sobre una escala grande , posteriormente fueron ajustados a una curva por medio de una serie de aproximaciones gráficas y analíticas. Esta ecuación representa los resultados experimentales con un error de $\pm 0.5 \%$.

$$\text{Log } P_{\text{mm de Hg}} = -57.7043 - \frac{149610}{T} + \frac{307.18}{T} + 26.436 \text{ Log } T - 0.016796 T .$$

La presión de vapor del Hexafluoruro de Uranio sólido a bajas temperaturas puede ser obtenida por extrapolación de esta ecuación .

c).- Presión de vapor del UF_6 líquido .- Los valores para el equilibrio Líquido-Vapor del hexafluoruro de Uranio son

más exactos que para el equilibrio sólido-vapor, debido a la gran facilidad con la cual el equilibrio térmico en el sistema líquido-vapor puede obtenerse .

Una fórmula precisa , para el equilibrio líquido-gas fué obtenida por Kirshenbaum(15) utilizando un método similar al utilizado para determinar la presión de vapor del hexafluoruro de uranio para el equilibrio sólido-gas :

$$\text{Log } P_{\text{mm de Hg}} = -107098 - \frac{107969}{T^2} - \frac{540.8}{T} + 7.2876 \text{ Log } T - 0.006241 T .$$

Esta ecuación reproduce los resultados experimentales en un rango de 65 a 90 °C con un error menor a $\pm 0.4 \%$.

d).- Punto de Ebullición .- La temperatura a la cual la presión de vapor provocada por la sublimación del UF_6 alcanza 760 mm de Hg fué reportada por investigadores ingleses (20) como 56.7 °C , considerandose este valor el más correcto .

El punto triple del hexafluoruro de uranio fué determinado por Brickwedde , Hoge & Scott en el año de 1948 (21) :

$$T_{tr} = 64.052 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P_{tr} = 1,134 \text{ mm de Hg .}$$

e).- Constantes Críticas .-

Actualmente los valores más aceptados son (22) :

$$\text{Temperatura Crítica} = 503.3 \text{ } ^\circ\text{K .}$$

$$\text{Presión Crítica} = 45.5 \text{ atmósferas .}$$

$$\text{Densidad Crítica} = 1.375 \text{ g/c.c.}$$

$$\text{Volumen Molar en el Punto Crítico} = 0.256 \text{ litros .}$$

PROPIEDADES TERMICAS

a).-Energía Libre del Hexafluoruro de Uranio .- El valor reportado de energía libre de formación del UF_6 (24) es:

Energía libre del $UF_6 = -485$ Kcal/ mol (a $25^\circ C$)

b).- Calor Específico , Entropía y Entalpía del UF_6 .-Las capacidades caloríficas del hexafluoruro de uranio; sólido y líquido, en equilibrio con el vapor fueron determinadas por -- Brickwedde (17) . Presentando la siguiente fórmula :

$$C_p = 47.3 + 0.347 (t - 70) \quad \text{cal/mol } ^\circ C$$

donde $t (^\circ C)$.

Para el calculo de los valores de entropía y entalpía se emplean las siguientes ecuaciones empíricas (17) .

Hexafluoruro de Uranio Sólido .-

$$H - H_0 = 9865 .0 - 20.082 T + 0.080790 T^2 - 1047920 T^{-1}$$

$$S - S_0 = 126.59 - 20.082 \ln T + 0.16162 T - 523960 T^{-2}$$

Hexafluoruro de Uranio Líquido .-

$$H - H_0 = 5986.6 + 17.954 T + 0.032514 T^2 - 666990 T^{-1}$$

$$S - S_0 = -50.33 + 17.954 \ln T + 0.065028 T - 333490 T^{-2}$$

Investigadores británicos determinaron una serie de valores para el calor específico del hexafluoruro de uranio sólido (25, 26) pero estos valores son menos precisos que los que resultan de las ecuaciones antes expuestas .

c).- Calores de Vaporización y sublimación del UF_6 .- Existen diversas ecuaciones representativas de los calores de vaporización y de sublimación . A continuación se dan las calculadas a partir de los datos de la presión de vapor y con las que se obtienen resultados concordantes con los valores experimentales .

$$H_v = 2473.4 + 14.476 T - 0.028546 T^2 + 987670 T^{-1}$$

(cal / mol grado)

$$H_s = -1405 + 52.512 T - 0.076822 T^2 + 1368000 T^{-1}$$

(cal/ mol grado)

Densidad .-

Las determinaciones experimentales de la densidad del hexafluoruro de uranio sólido, parecen indicar que varía linealmente con la temperatura entre 20 y 62.5 °C.

A partir de datos de difracción de rayos x, el grupo Cornell (28) reportan un valor de 5.060 ± 0.06 g/c.c. . Los Investigadores británicos determinaron un valor de 5.09 ± 0.06 g/ c.c. a 20.7 °C (18), mientras que Hoge y Wechsler - en 1949 (29) reportaban un valor de 4.67 g/c.c. para la densidad del sólido a una temperatura de 62.5 °C.

La densidad del hexafluoruro de uranio líquido ha sido estudiada por diferentes investigadores, obteniendo resultados bastantes concordantes. La siguiente ecuación proporciona valores absolutos de la densidad del líquido entre 65 y 162 °C.

$$\rho \text{ (g/c.c.)} = 3.630 - 5.805 \times 10^{-3} (t - t_f) + 1.36 \times 10^{-5} (t - t_f)^2 \quad (22)$$

Siendo t la temperatura en °C y t_f la temperatura del punto triple (64.052 °C).

El vapor de hexafluoruro de uranio, a temperatura de hasta 50° C y presiones por debajo de una atmósfera, se comporta básicamente como un gas ideal, por lo que su densidad puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\rho \text{ (g/c.c.)} = \frac{MP}{RT} = 4.291 \frac{P}{T}$$

Donde : P se expresa en atmósferas ; $M = 238.03$ g/gmol

T se expresa en $^{\circ}K$; $R = 82 \frac{\text{c.c. at.}}{\text{mol } ^{\circ}K}$

Para temperaturas y presiones superiores se han propuesto diversas expresiones para el cálculo de la densidad del vapor en la que introducen parametros de no idealidad . La siguiente ecuación es una de ellas y nos permite calcular la densidad en g/c.c. en un rango que va de 50 a 140 $^{\circ}C$.

$$\rho \text{ (g/c.c.)} = 4.291 \left(\frac{P}{T} \right) \left(1 + 1.2328 \times 10^6 \frac{P}{T^3} \right)$$

Viscosidad .-

El grupo de Columbia midió la viscosidad del hexafluoruro de uranio líquido en un rango de temperatura que va de 67.2 a 75.0 $^{\circ}C$, determinando los valores que se presentan en la tabla # 5 (31) .

Tabla # 5 .

Viscosidad del Hexafluoruro de Uranio

Líquido (31) .

Temp. ($^{\circ}C$)	Viscosidad Absoluta (Centipoise)	Viscosidad Cinética (centistokes)
67.2	0.731	0.200
72.5	0.692	0.191
72.9	0.685	0.189
73.4	0.679	0.188
74.7	0.669	0.185
75.0	0.663	0.184

Como se puede observar en esta tabla , la viscosidad absoluta del hexafluoruro de uranio es poco menos que el doble de la del agua (0.422 cp a 67.2 $^{\circ}C$) . La viscosidad cinética es cerca de la mitad de la del agua (H_2O a 67.2 $^{\circ}C$ es 0.431 centistokes) .

La viscosidad del hexafluoruro de uranio en estado gaseoso fué determinada por investigadores británicos (32, 33, 34) - para un rango de temperatura que va de 0 a 200 °C. La siguiente ecuación reproduce los datos obtenidos por los británicos con una precisión del $\pm 2\%$.

$$\eta \times 10^4 \text{ poises} = 1.67 - 0.0044 t$$

donde : t se expresa en °C .

1.4.2. Propiedades Químicas del Hexafluoruro de Uranio .-

El hexafluoruro de uranio es una sustancia altamente reactiva . Sus propiedades pueden ser discutidas , bajo los siguientes terminos :

- a).- Comportamiento químico general .
- b).- Soluciones de Hexafluoruro de Uranio en varios solventes .
- c).- Efectos Corrosivos en metales y otros materiales de construcción de equipo .

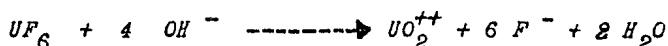
a).- Comportamiento Químico General .-

Agua .-

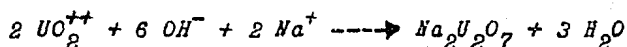
El hexafluoruro de uranio reacciona vigorosamente con el agua , produciendo principalmente Fluoruro de Uranilo (UO_2F_2) y ácido Fluorhídrico (HF) . En esta reacción se involucrada una gran cantidad de calor , de tal manera , que cuando se trabaje a gran escala , es conveniente llevar a cabo la hidrólisis por introducción del hexafluoruro de uranio a un alcali diluido ya sea que ambos se encuentren en fase vapor o bien por licuefacción del hexafluoruro de uranio vapor permitiendo que las gotas vayan cayendo en el reactor contene-

del alcali. Cálculos aproximados indican que el calor de disolución del hexafluoruro de uranio en hidróxido de sodio diluido es de - 118 Kcal / mol (35).

La reacción del hexafluoruro de uranio con el hidróxido de sodio procede de la siguiente manera:



pH = 7.0 - 7.5



pH = 10.0 - 10.5

Con una presión parcial de 15 mm de Hg de hexafluoruro de uranio, la reacción con el vapor de agua produce un humo denso de color blanco. Con 0.4 - 0.5 mm de Hg de presión parcial de hexafluoruro de uranio el humo no es visible.

Estudios realizados con rayos x, muestran que la interacción del hexafluoruro de uranio con el agua no produce fluoruro de uranilo en estado puro, más bien una mezcla formada por fluoruro de uranilo, ácido fluorhídrico y agua. Se puede obtener fluoruro de uranilo puro, a partir de esta mezcla, por calentamiento a 160 °C o más (36).

Oxígeno, Nitrógeno y Dióxido de Carbono .-

El hexafluoruro de uranio es completamente estable en oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, aunque cabe aclarar que cuando se somete a fluoración al dióxido de carbono para producir fluoruro de carbonilo, hay que tener precaución ya que los fluoro-carbonos son compuestos explosivos (16)

Halógenos (16) .-

El hexafluoruro de uranio es soluble en forma consti-

derable en cloro y bromo líquidos , no reacciona con cloro o bromo en fase gaseosa en frío o en caliente .

Reducción del Hexafluoruro de Uranio por no Metales .-

Ruff y Heinzelmann (37) , determinaron que el Hexafluoruro de uranio reacciona instantaneamente con el hidrógeno instantaneamente a temperatura ambiente . Sin embargo , posteriormente se repitieron las pruebas para reducir al UF_6 con hidrógeno y todas estas resultaron infructuosas . Un grupo de Ames (38) , halló que no hay reacción por debajo de $390\text{ }^\circ C$ y que por encima de $500\text{ }^\circ C$, la reacción se presenta moderadamente constante e incompleta conduciendo a una mezcla compleja de productos . La adición de una pequeña cantidad de hidrógeno no acelera la reacción . Observaciones similares , realizadas por un grupo de investigadores británicos mostraron que la reacción entre el hexafluoruro de uranio y el hidrógeno requiere de una considerable energía de activación ; la reacción puede iniciarse con luz ultravioleta o bien con una descarga eléctrica .

Varios materiales fueron probados como catalizadores , entre ellos : H_2O , UF_4 , Br_2 , I_2 , UN_2 , Ni , UCl_4 , Cl_2 , HCl , Hg_2Cl_2 y $FeCl_3$, pero solamente los cloruros presentan un efecto apreciable . Sin embargo , la velocidad de reacción no presenta un cambio drástico y además unicamente se pueden obtener productos impuros .

El dióxido de azufre , debilita la reducción del hexafluoruro de uranio cuando ambos pasan , ya sea a temperatura ambiente o bien en caliente, a lo largo de un tubo de Níquel a $150\text{ }^\circ C$ (39) .

El Hexafluoruro de uranio reacciona con cloruro de hidrógeno a $200\text{ }^\circ C$ y mucho más rápidamente a $250-300\text{ }^\circ C$ (40) . A $200\text{ }^\circ C$ se obtiene una mezcla de producto de color verde (co-

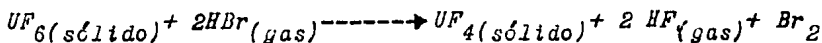
lor característico del UF_4), verde y café (colores característicos de los óxidos de uranio). El UF_4 es el compuesto que se produce en mayor cantidad cuando se trabaja a vacío y por lo tanto prevalecerá el color verde en el producto. Cuando la reacción es a $250^\circ C$ el producto que se obtiene es de color café principalmente con algunas partículas de color verde, esto es debido a que a temperaturas elevadas se favorece la producción de óxidos de uranio.

Para obtener, tetrafluoruro de uranio en forma pura debe emplearse un aparato que sea completamente de níquel. Por otra parte, el Hexafluoruro de uranio debe ser arrastrado con una corriente de nitrógeno, hacia el interior de la cámara, donde entrará en contacto con el cloruro de hidrógeno justo a una temperatura de $225^\circ C$. El producto principal de esta reacción es el pentafluoruro de uranio, el cual es muy inestable, en contacto con aire se descompone en tetrafluoruro de uranio.

Con bromuro de hidrógeno, el UF_6 tiene una reacción que procede suavemente a $80^\circ C$, obteniéndose un polvo esponjado de color verde (UF_4). Las siguientes estimaciones termodinámicas fueron hechas para la reducción del hexafluoruro de uranio con hidrógeno y los dos haluros de hidrógeno (a $25^\circ C$):



$$F^0 = - 68900 \text{ cal.}$$



$$F^0 = -43500 \text{ cal.}$$



$$F^0 = - 23400 \text{ cal.}$$

Como se puede observar , la reducción del hexafluoruro de uranio con hidrógeno requiere de una alta energía de activación en vista de que la reacción se aprecia a los 600 °C , mientras que las otras reacciones proceden mucho más fácilmente .

b).- Soluciones de Hexafluoruro de Uranio en varios Solventes

Componentes Orgánicos (19).-

El Hexafluoruro de Uranio se disuelve en solventes orgánicos para formar soluciones prácticamente perfectas . Ya que el UF_6 , es un fuerte agente fluorinante , reacciona con muchos compuestos para producir fluoruro de hidrógeno y fluorocarbonos .

El alcohol y el eter reacciona rápidamente a temperatura ambiente, con el UF_6 para producir ácido fluorhídrico , fluoruro de uranio y material carbonoso. El benceno , tolueno y xileno , también reaccionan rápidamente . El hexafluoruro de uranio es insoluble en el sulfuro de carbono .

Hidrocarburos Halógenados (19).-

El hexafluoruro de uranio es soluble en tetracloruro de carbono, cloroformo y tetracloroetano . De estos hidrocarburos el último ($Cl_2CHCHCl_2$) forma la solución más estable , ocurriendo la reacción solamente después de varios días a temperatura ambiente . En ebullición , la solución amarilla, del hexafluoruro de uranio en tetracloroetano comienza a decolorarse; la recuperación del color amarillo de la solución al enfriarla indica que el color puede deberse a la formación de un complejo . El tetracloruro de arsénico , precipita un sólido de color café-rojizo , el cual es soluble en un exceso de este reactivo .

c).- Efectos Corrosivos en Metales y otros materiales de Construcción de Equipo .-

El hexafluoruro de uranio , reacciona con muchos metales

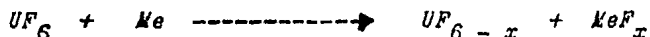
y materiales comunes de construcción . Por tanto, el problema de hallar materiales inertes debe recibir una gran atención .

Una gran variedad de métodos han sido empleados en la evaluación de la resistencia a la corrosión de varios metales - (19) . Ruff y Heinzelmann , realizaron un gran número de observaciones cualitativas, acerca de varias sustancias expuestas al vapor de UF_6 . El oro y el platino , se reportan como metales- que no presentan reacción en frío, pero en caliente presentan un ligero empañecimiento .

El Mercurio reacciona en frío, el cobre y la plata muestran un ligero ataque al calentarlos. El plomo , estaño , hierro y cinc reaccionan más vigorosamente que el cobre o la plata . El aluminio es cubierto con una capa , mientras que el sodio reacciona rápidamente , ardiendo vigorosamente cuando es calentado con hexafluoruro de uranio .

Existen indicios de que el níquel , cobre y aluminio son metales resistentes . El cobre , probablemente es superior al aluminio , por ser un material con el cual se consigue más fácilmente un vacío hermético . En principio puede usarse satisfactoriamente aleaciones de tipo comercial siempre y cuando -- tengan un alto contenido de níquel , cobre o aluminio .

En general el UF_6 reacciona con los metales para dar fluoruros metálicos y subfluoruros de uranio . La velocidad de -- reacción varía notablemente según el metal atacado y las condiciones de ataque , especialmente la temperatura (41) . La reacción general puede representarse de la siguiente manera :



Como UF_{6-x} , se conocen a una familia de subfluoruros de uranio (UF_3 , UF_4 , U_2F_9 , U_4F_{17} , UF_5 y otros no estequiométricos) que tienen la característica de ser sólidos de alto punto de fusión (la reducción del UF_6 implica el cambio de fase viscosa a fase sólida) . A su vez, estos subfluoruros reaccio-

nan con el UF_6 , para dar productos más fluorados. En la Tabla # 6, se da a modo indicativo una idea de la resistencia - al hexafluoruro de uranio de algunos metales y aleaciones.

Tabla # 6.

Resistencia a la Corrosión por UF_6 de

Algunos Metales y Aleaciones (41).

Magnesio ++	Aluminio ++	Titanio +	Talio 0
Zirconio + (190 °C)	Platino + (270 °C)	Cromo + (30 °C)	
Molibdeno 0	Wolframio 0	Hierro +	Mercurio 0
Níquel +++	Cobre +	Plata +	Oro +
Zinc +	Cadmio 0	Estaño 0	Plomo 0
Acero Dulce + (200 °C)	Acero Inoxidable + (200 °C)		
	Monel +++ (600 °C) .		

Muy bueno +++ . Bueno ++ .

Mediocre + . No Utilizable 0 .

La temperatura entre paréntesis indica el límite máximo, hasta el que se considera válida la clasificación dada.

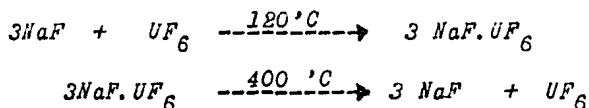
Un factor de gran importancia, en cuanto a la resistencia del metal, es la formación en los primeros momentos del ataque de una capa protectora de fluoruro en la superficie metálica que impida o al menos reduzca considerablemente el ataque posterior. Para que estas capas de fluoruros metálicos - sean realmente protectoras deben quedar perfectamente adheridas a la superficie del metal, ser continuas e impermeables al gas corrosivo y no volátiles a la temperatura de trabajo. Una capa de estas características se forma con el níquel, el monel, aluminio y magnesio y es la causa de la buena de estos -

materiales . También se forma con el cobre , en ausencia total de oxígeno .

1.4.3. Absorbentes Sólidos empleados , como Trampas Químicas para atrapar al Hexafluoruro de Uranio en flujos gaseosos (42).-

El fluoruro de sodio es el absorbente sólido más empleado para la recuperación del hexafluoruro de uranio de una mezcla gaseosa . El UF_6 gaseoso reacciona con el fluoruro de sodio formando un complejo sólido , $3 NaF \cdot UF_6$, aunque parece probable que se forma también $2 NaF \cdot UF_6$ y $NaF \cdot UF_6$.

El proceso de formación de estos complejos es una quimisorción que libera para el $3NaF \cdot UF_6$ 23 kcal/mol . La reacción es reversible y su sentido esta gobernado fundamentalmente -- por la temperatura , de tal manera que pueden escribirse dos semireacciones , que son :



De hecho, esta reversibilidad , se aprovecha para realizar cíclicamente las operaciones de absorción y desorción del hexafluoruro de uranio .

A $100^{\circ}C$, la presión del hexafluoruro de uranio en fase gaseosa, en equilibrio con el complejo formado es de 1.5×10^{-2} torr , por lo que se puede hablar de una absorción cuantitativa para fines prácticos . La presión de disociación del complejo $2 NaF \cdot UF_6$ puede calcularse mediante la siguiente expresión :

$$\text{Log } P = 9.25 - 4.18 \frac{10^3}{T_k}$$

donde : P es la presión de disociación (mm de Hg) .
 T_k es la temperatura en ($^{\circ}K$) .

Las trampas, de este tipo, más sencillas son cilindros metálicos generalmente de monel o níquel, conteniendo pequeñas cantidades de fluoruro de sodio con una superficie específica de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, calentadas eléctricamente y con sendas conexiones en las bases del cilindro para la entrada y salida de los gases.

Con el fin de aprovechar al máximo, la carga de las pastillas de fluoruro de sodio de una trampa se puede operar absorbiendo y desorbiendo cíclicamente al hexafluoruro de uranio. Primero se atrapa el hexafluoruro haciendo pasar la mezcla gaseosa a través de la trampa calentada a $100-120^\circ\text{C}$. Una vez saturada la trampa, para liberar al hexafluoruro atrapado, basta con aumentar la temperatura de operación a 400°C a la vez que se hace pasar en contra corriente un flujo de gas de arrastre (inerte) con una pequeña proporción de fluor para evitar la descomposición del hexafluoruro liberado en subfluoruros no volátiles. El hexafluoruro de uranio desprendido, puede guardarse para su posterior utilización o transformarse en otro compuesto de uranio de fácil almacenamiento.

La capacidad de absorción de las pastillas de fluoruro de sodio, dependerá fundamentalmente de su superficie específica y porosidad, del número de veces que hayan sido sometidas a ciclos de absorción-desorción y de la misma geometría de la trampa. Para pastillas con una superficie específica de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, con una porosidad del orden de 0.5, en una trampa cilíndrica sencilla, puede esperarse un coeficiente de retención del orden de 0.5 g de UF_6 / g de NaF .

La presencia del ácido fluorhídrico, en la corriente gaseosa a tratar puede llegar a limitar seriamente la capacidad de absorción del fluoruro de sodio, debido a la formación del HNaF_2 , que a su vez origina un aumento de la concentración de equilibrio del hexafluoruro de uranio en la fase ga-

seosa . El atrapamiento del UF_6 con fluoruro de sodio (NaF) , resulta más caro que otros métodos , sin embargo es muy adecuado para la eliminación de trazas en los gases de escape de -- instalaciones dedicadas al manejo del hexafluoruro de uranio .

Además del fluoruro de sodio , se han utilizado aunque en menor escala , varias sustancias como absorbentes entre las que cabe citar al tetrafluoruro de uranio (UF_4) , al carbón activado , el sulfato de calcio el fluoruro de calcio y la alúmina .

El UF_4 , se ha utilizado para la depuración de gases de salida en plantas de producción del UF_6 , con un contenido promedio de 0.05-0.10 % de hexafluoruro . Los gases de salida se hacen pasar a través de un reactor de lecho fluidizado que contiene al UF_4 ; los productos de reacción son fluoruros intermedios de baja volatilidad , U_4F_{17} , U_2F_9 y el UF_5 .

El carbón activado comercial contiene normalmente una gran cantidad de agua adsorbida ; atrapa al UF_6 , hidrolizando lo hasta formar fluoruro de uranio (UO_2F_2) por un lado y por el otro reduciéndolo a subfluoruros con la formación paralela de una amplia gama de compuestos fluorocarbonados que -- van desde el tetrafluoruro de carbono (CF_4) hasta polímeros -- tipo cera . La cantidad de hexafluoruro de uranio , absorbida físicamente es muy pequeña , lo que se ha puesto de manifiesto por los intentos infructuosos de recuperarlo por calentamiento o extracción al vacío .

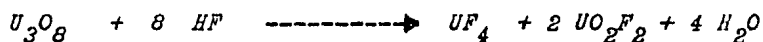
Además , el empleo de carbón tiene el inconveniente de que la reacción con el fluor puede llegar a ser explosiva debido a que los productos de reacción son explosivos por impacto .

La retención del hexafluoruro de uranio por sulfato de -- calcio , fluoruro de calcio y alúmina , se deben fundamentalmente a una adsorción física , aunque puede darse en cierta extensión una absorción irreversible por reacción del hexafluoruro de uranio con las impurezas o el agua absorbida .

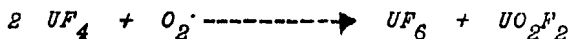
Sea cual sea el absorbente utilizado , habrá que tener en cuenta la presencia del fluor y del fluoruro de hidrógeno en la corriente gaseosa . Como ya se dijo , el fluor reacciona con el carbón e igual ocurre con el sulfato de calcio . El fluoruro de hidrógeno es absorbido por casi todos los materiales, aunque más marcadamente por la alúmina , el sulfato de calcio y el fluoruro de calcio . Por tanto la presencia de cantidades apreciables de fluor o fluoruro de hidrógeno en la mezcla gaseosa a tratar , puede reducir notablemente la eficiencia de estas trampas .

1.4.4 Propiedades Físicas y Químicas del Fluoruro de Uranilo.

El hexafluoruro de uranio , fué preparado por primera vez mediante la reacción entre el ácido fluorhídrico y el óxido de uranio . Berzelius (en el año de 1824) trató el UO_3 con ácido fluorhídrico y obtuvo un sólido amorfo de color blanco , en la evaporación . Bolton en 1866 , preparó soluciones de fluoruro de uranilo por tratamiento del U_3O_8 con ácido fluorhídrico .



pero nunca pudo obtener cristales de fluoruro de uranilo de la solución . Smithells en 1883 , repitiendo los trabajos de Bolton , encontró que el fluoruro de uranilo puede ser obtenido como una sustancia jabonosa de color amarillo brillante , mediante la evaporación de la solución acuosa . Smithells llamó a este material amorfo , hidratado obtenido por evaporación de la solución acuosa de UO_2F_2 , como la forma para distinguir lo del compuesto que él obtuvo en pequeña cantidad al calentar el UF_4 en un crisol cerrado designado como la forma . Este último es probablemente el UO_2F_2 anhidro , originado por la reacción :



El fluoruro de uranilo, posee una tendencia a formar sales ácidas o básicas de composición indefinida. Para preparar UO_2F_2 puro y neutro (30) se disuelve un peso conocido de óxido (UO_3 ó $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en una cantidad calculada de ácido fluorhídrico y la solución que se obtiene se evapora hasta sequedad; sin embargo, el producto obtenido contiene un porcentaje de uranio superior al calculado para la sal neutra. Para obtener la sal neutra, debe añadirse una cantidad de ácido -- fluorhídrico equivalente al exceso de uranio, con bastante agua, para disolver la sal que se forma y el producto resultante se cristaliza. Los cristales obtenidos por este método parecen ser de fluoruro de uranilo dihidratado ($\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

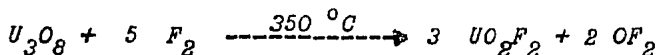
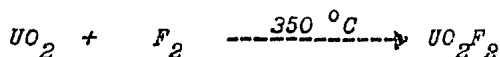
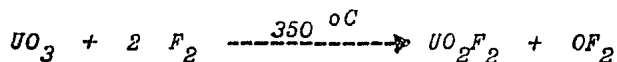
El fluoruro de uranilo es difícil de cristalizar, es un jarabe muy viscoso cuando se concentra. De modo igual, la formación de cristales de fluoruro de uranilo son formados, la separación de estos de las aguas madres es comúnmente muy difícil. Los cristales de UO_2F_2 dihidratado son placas delgadas y blandas de color amarillo pálido, son higroscópicas, lo que provoca que sea difícil tenerlas secas. Consecuentemente, las soluciones son frecuentemente evaporadas a sequedad a una temperatura de 150-200 °C, sin intentar siquiera realizar la -- cristalización. A 200°C, se puede obtener una composición -- tal que el contenido de agua en la sal neutra sea menor al -- 0.1 % (30).

El fluoruro de uranilo puede ser preparado mediante la reacción entre el óxido de uranio y el vapor de ácido fluorhídrico.

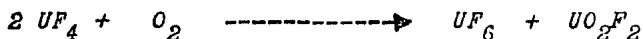


Temperaturas de 350 - 500 °C parecen ser las más adecuadas, sin embargo se recomienda trabajar a 400 °C para evitar la formación de U_3O_8 a partir del UO_3 y consecuentemente la contaminación del producto con UF_4 .

A pesar de que no hay un método, que sea especialmente deseable, de preparación; las siguientes reacciones obtienen como producto UO_2F_2 (43).



El fluoruro de uranilo, es uno de los productos de la reacción (44):



Se ha reportado, que cuando se trata con agua al hexafluoruro de uranio se obtiene un complejo formado por fluoruro de uranilo, ácido fluorhídrico y agua, del cual se puede preparar el UO_2F_2 por calentamiento a 180 °C (45).

El fluoruro de uranilo anhidro, es un sólido de color amarillo pálido, no se han determinado sus constantes físicas debido a que el UO_2F_2 sufre descomposición térmica consecuentemente el punto de fusión es desconocido.

Por otra parte el fluoruro de uranilo anhidro es soluble en agua, metanol y etanol; a diferencia de otros haluros de uranilo, es insoluble en éter o alcohol amílico (46). La solubilidad en agua ha sido estudiada a diferentes temperaturas los datos obtenidos se presentan en la tabla # 7.

Tabla # 7.

Solubilidad del Fluoruro de Uranilo en Agua(47).

Temperatura (°C)	UO ₂ F ₂ (% en peso)	(g/c.c.)
25.0	67.3	2.405
75.0	69.6	2.472
99.9	72.4	2.588

La solubilidad del fluoruro de uranilo también fué determinada por el Laboratorio SAK Carbide and Carbon . Los datos obtenidos por este laboratorio se muestran en la tabla# 8 .

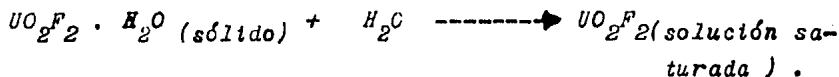
Tabla # 8.

Solubilidad del Fluoruro de Uranilo a diferentes

Temperaturas (48) .

Temperatura (°C)	UO ₂ F ₂ (% en peso)	UO ₂ F ₂ (Frac. Molar)
1	61.4	0.0862
25	65.6	0.1000
60	71.0	0.1250
100	74.1	0.1430

Al graficar la fracción molar del UO₂F₂ contra el inverso de la temperatura (en °K) se obtiene para el calor de la reacción :



Un valor de 1.0 Kcal / Mol . La solubilidad del UO₂F₂ en agua aumenta con la temperatura , pero la solubilidad del fluoruro

de uranilo en ácido fluorhídrico , decrece con el aumento de la temperatura , de modo que la cristalización en este caso - puede ocurrir en caliente .

El Fluoruro de Uranilo , preparado a bajas temperaturas - es muy higroscópico ; en cambio aquel que es obtenido por hidrofluoración a alta temperatura , no exhibe deliquescencia aún cuando tenga un prolongado contacto con el aire .

El fluoruro de uranilo puede ser deshidratado a 120°C , - sin que se presente una descomposición seria (49) . El compuesto parece ser estable , en aire, hasta los 300°C ; por encima se produce la descomposición a U_3O_8 (50) , pero más -- frecuentemente ocurre a $850-900^{\circ}\text{C}$. La sustancia no se funde un residuo de color negro , parecido al coque , de U_3O_8 -- permanece en el horno ; una sustancia amarilla (probablemente UO_2F_2) y una sustancia de color verde (UF_4) son destiladas fuera del horno . Además se presenta una evidencia del desprendimiento de fluoruros (o quizás de UF_6) ya que usualmente se produce , al trabajar en vacío, un depósito de fluoruros de -- mercurio por reacción con el vapor de mercurio de la bomba de difusión .

Las soluciones de fluoruro de uranilo, neutras , no atacan al vidrio aún en su punto de ebullición . Soluciones de UO_2F_2 (2 M) , fueron calentadas en tubos pyrex a 200°C por espacio de diez días sin que hubiera formación de algún precipitado (30) . El vapor sobrecalentado elimina todos los fluoruros dejando un residuo de U_3O_8 ; a 450°C el residuo es UO_3 .

1.4.5. Propiedades Físicas y Químicas de los Oxidos de Uranio.

Debido a que el sistema de fases uranio-oxígeno es complejo y a que se forman soluciones sólidas , es posible obtener "oxidos " de uranio con todas las composiciones comprendidas - desde el UO al UO_3 .

Los tres óxidos UO_2 , U_3O_8 y UO_3 ; ya eran conocidos desde hace más de cien años (52), pero su investigación sistemática no fué realizada sino hasta 1920 por Hüttig, Biltz y colaboradores en un período que duro ocho años. Los compuestos UO y U_2O_5 son de conocimiento más reciente, como resultado de los estudios realizados en Gran Bretaña y por el Proyecto Manhattan, son los únicos de formulación perfectamente establecida. Por otra parte existen algunas evidencias de los óxidos U_4O_7 y U_6O_{17} (52).

El dióxido de uranio (UO_2) es un polvo pardo oscuro, que ordinariamente se prepara por reducción del U_3O_8 o del UO_3 -- con hidrógeno o monóxido de carbono; es fuertemente básico, fácilmente soluble en ácido nítrico o en ácido sulfúrico caliente. El U_3O_8 es un polvo de color negro verdoso o negro que se obtiene por ignición controlada del UO_2 en aire o por descomposición térmica a $700^\circ C$ del UO_3 . Su disolución en ácidos de una mezcla de sales de U IV y U VI, en presencia de oxidantes, su disolución es rápida produciendo sales de uranilo. El UO_3 es anfótero, reacciona con los ácidos dando sales de uranilo ($UO_2(NO_3)_2$) y con los álcalis dando uranatos (ejemplo: Na_2UO_4); se disuelve en todos los ácidos minerales y también en acético; su color varia del amarillo al rojo ladrillo dependiendo de la variedad cristalina que se tenga.

La afinidad por el agua es mayor a medida que aumenta el estado de oxidación ($UO_2 < U_3O_8 < UO_3$). El hidróxido de UO_2 ($UO_2 \cdot xH_2O$) se obtiene por reacción de una sal de U(IV) con hidróxido alcalino o pro hidrólisis de sus sales; en el aire se oxida rápidamente a $UO_3 \cdot nH_2O$, desecado sobre ácido sulfúrico su composición es de $UC_2 \cdot 2H_2O$, recién preparado es fácilmente disuelto en ácido, pero al envejecer se vuelve insoluble.

Se conocen varios hidratos del UO_3 : $UC_3 \cdot H_2O$ (ó UO_4H_2), $UC_3 \cdot 2H_2O$ (ó UO_5H_4) y el $2UO_3 \cdot H_2O$ (ó $U_2O_7H_2$); todos --

ellos son estables y ligeramente solubles en agua .

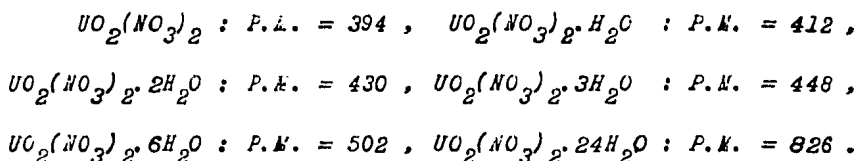
El peróxido de uranio $UO_4 \cdot 2H_2O$ puede obtenerse al añadir peróxido de hidrógeno a una solución debilmente ácida (pH 3 a 4) a 70 - 80 °C de una sal de UO_2^{++} , preferiblemente nitrato . El $UO_4 \cdot 2H_2O$, no se conoce en estado anhidro y el precipitado que se obtiene por el método antes indicado , contiene al uranio en estado muy puro por lo que se utiliza como un método de separación .

Intimamente ligados con los óxidos y el peróxido de uranio están los uranatos , poliuranatos y los peruranatos . Los uranatos se obtienen por disolución del UO_3 en un álcali o por precipitación del UO_2^{++} con un hidróxido alcalino o amónico dependiendo de las condiciones de precipitación se pueden obtener ya sea uranatos , diuranatos o poliuranatos (UO_4Me_2 , $U_2O_7Me_2$, $U_nO_m Me_2$; $n=1$ a 16 .) .

La naturaleza de los óxidos con más de tres átomos de oxígeno por átomo de uranio , no está completamente comprendida . Óxidos anhídros con $O/U = 3.2 - 3.5$, son obtenidos por deshidratación del $UO_4 \cdot 2H_2O$ o por descomposición del diuranato de amonio con una corriente de oxígeno . Estos óxidos se descomponen a UO_3 y oxígeno al entrar en contacto con agua y a sales de UO_2^{++} y oxígeno en contacto con ácidos .

1.4.6. Propiedades Físicas y Químicas del Nitrato de Uranilo.

Hasta la fecha se conocen seis formas de Nitrato de Uranilo, las cuales son :



Siendo la forma hexahidratada la más importante (comunmente se le designa con la abreviatura *NUH*). El nitrato de uranilo hexahidratado se puede obtener ya sea del metal, del óxido, del fluoruro de uranilo, o bien del uranato; al desecar la solución acuosa, que se produce al hacerlos reaccionar -- con ácido nítrico.

Para obtener el nitrato de uranilo hexahidratado más puro puede emplearse el método de purificación que recibe el nombre de extracción por solventes, en particular por éter, quien lo disuelve fácilmente y además es de fácil evaporación.

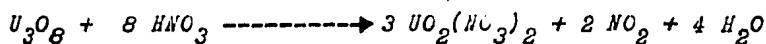
El nitrato de uranilo trihidratado, unicamente puede obtenerse por cristalización de una solución de nitrato de uranilo hexahidratado en ácido nítrico concentrado. El nitrato de uranilo dihidratado, se obtiene por desecación del nitrato de uranilo hexahidratado, con ácido sulfúrico concentrado.

Para la obtención de nitrato de uranilo anhídrido se pueden emplear diferentes métodos:

a).- Puede obtenerse de la reacción entre el cloruro de uranilo (UO_2Cl_2) y el nitrato de plata ($AgNO_3$).

b).- Desecando una solución de nitrato de uranilo trihidratado en ácido nítrico, a una temperatura de 170-180 °C.

c).- Por la acción del ácido nítrico sobre el U_3O_8 :



De aquí la importancia de conocer los diferentes métodos de conversión de hexafluoruro de uranio a óxido de uranio, como un medio para obtener nitrato de uranilo anhídrido.

Ahora bien, en cuanto a propiedades físicas de estos compuestos se tiene la siguiente información:

Puntos de fusión.- El nitrato de uranilo hexahidratado, cristalizado a 60 °C, funde a una temperatura de 118 °C. El

Trihidratado funde a 120°C (53) y el nitrato de uranilo dihidratado funde a 179.3°C .

Calor específico .- Coulter , Pitzer y Latimer (54) , determinaron el calor específico del nitrato de uranilo hexahidratado a diferentes temperaturas, reportando los siguientes datos :

Tabla # 9 .

Calor Específico del Nitrato de Uranilo
Hexahidratado (54) .

Temp . ($^{\circ}\text{K}$)	C_p (cal/deg)	Temp. ($^{\circ}\text{K}$)	C_p (cal/deg)
20	6.45	100	47.83
30	11.72	120	54.83
40	17.58	140	61.46
50	23.10	160	67.75
60	28.61	180	73.65
70	33.70	200	79.92
80	38.43	220	86.10

Entalpia, Energía Libre y Entropia .- Seaborg y Katz (55) reportaron los siguientes valores :

Tabla # 10 .

Entalpia , Energía Libre y Entropia del
Nitrato de Uranilo (55) .

	H° (Kcal/mol)	G° (Kcal/mol)	S° (cal/mol $^{\circ}\text{C}$)
$\text{UO}_2(\text{HCO}_3)_2$ cristal	-329.2	-273.1	66
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ sol. acuosa	-349.1	-289.2	53

	H° (Kcal/mol)	G° (Kcal/mol)	S° (cal/mol $^{\circ}C$)
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ cristal	-480.0	-396.6	85
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ Cristal	-552.2	-454.7	94
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ cristal	-764.3	-625.0	120.85

C A P I T U L O I I

MÉTODOS DE CONVERSIÓN DEL HEXAFLUORURO DE URANIO

A OXIDO DE URANIO .

2.1 .- Características de los Procesos de Conversión .-

El uso de uranio enriquecido, como combustible de los -- reactores nucleares existentes es claramente prevalectente . Se puede asegurar que para finales del siglo el uranio enriquecido , en vario grados , pueden utilizarse probablemente como combustible , en más de las tres cuartas partes del total de -- la capacidad instalada , de plantas de energía nuclear (68) .

Industrialmente , el uranio enriquecido se obtiene exclusivamente a partir del hexafluoruro de uranio (UF_6) ; la importancia de la conversión del hexafluoruro a óxido de uranio - (UO_2) es obvia , como uno de los eslabones de la cadena del ciclo de combustible nuclear . Ahora bien desde el punto de -- vista puramente económico , la producción del combustible , en si , es relativamente de bajo costo . Los problemas , en el proceso serían de desarrollo de tecnología , fundamentalmente .

Para realizar la conversión del hexafluoruro de uranio a dióxido de uranio pueden emplearse las siguientes técnicas :

a).- Técnica por Vía Seca .

b).- Técnica por Vía Húmeda .

Comparando estas dos técnicas , se encuentra que , difieren considerablemente en aspectos técnicos . Por ejemplo , la técnica por vía seca , puede emplearse para procesar grandes cantidades de uranio enriquecido , las capacidades corresponden aproximadamente a una relación de 1:4 (68) , esto se debe a que en ausencia de agua , como un eficiente moderador neutronico, se puede manejar una mayor cantidad de uranio .

Por otra parte , la técnica por vía seca , puede utilizar se solamente para hexafluoruro de uranio y no puede emplearse para nitrato de uranilo , el cual requiere de un tratamiento , recirculando los desechos con una solución de ácido nítrico . La técnica por vía húmeda , puede aplicarse a procesos que tengan fluoruros y nitratos . Ahora bien , las técnicas económicamente difieren muy poco .

El preparar dióxido de uranio a partir del nitrato de -- uranilo dentro del ciclo de combustible , origina ciertas situaciones . Por ejemplo , en la preparación del dióxido de uranio puede emplearse ya sea nitrato de uranilo puro , obtenido de la extracción del mineral , o bien del que se obtiene de reprocesar el combustible agotado , utilizando el proceso conocido como purex .

Los problemas de ubicación de desperdicios y corrosión son totalmente diferentes para ambas técnicas . Nominalmente la técnica por vía seca es más sencilla . Ahora bien las operaciones con alta corrosión a mediana y alta temperatura , son complicadas y es necesario resolver el difícil problema de hallar una trampa confiable para aerosoles radioactivos . La técnica húmeda , por otro lado opera a bajas temperaturas lo suficiente como para permitir el uso de materiales plásticos resistentes a la corrosión . No obstante se producen grandes cantidades de soluciones de desecho , con uranio residual y un alto contenido de fluoruros y sales amoniacales .

Hasta ahora no existe una técnica de conversión que produzca directamente , sin una operación especial de eliminación fluoruros , dióxido de uranio adecuado para la manufactura de material sinterizado .

El fluoruro es peligroso en el combustible por que ataca los elementos que lo recubren , a tal grado que acorta la vida de servicio del aparato . Ahora bien es difícil definir el contenido mínimo de fluoruros , para el cual el efecto dañino sea

sea aceptable. Se ha tomado, como una cantidad convencional la especificación canadiense de 50 ppm, como la concentración máxima permisible de fluoruros para el dióxido de uranio en polvo; para el óxido sinterizado, la concentración máxima -- permisible es de 10 ppm.

Para convertir fluoruro de uranio a dióxido de uranio, -- debe adicionarse oxígeno el cual debe unirse al uranio en lugar del fluoruro y el uranio debe ser reducido. La reacción con agua o vapor, se puede escribir de la siguiente manera:



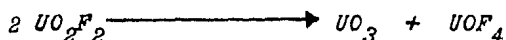
La hidrólisis, en la técnica por vía seca tiene lugar a temperaturas elevadas y en fase gaseosa (por ejemplo, en el rango de 200-500 °C; por consiguiente el término pirohidrólisis es más preciso) produciéndose fluoruro de uranio (sólido) y ácido fluorhídrico (gas). En la técnica por vía húmeda la hidrólisis puede realizarse por contacto de los vapores de hexafluoruro de uranio con agua o una solución acuosa, formando una solución con ambos productos de la reacción.

La hidrólisis del hexafluoruro de uranio como tal, es una reacción rápida y precisa removiendo dos terceras partes del fluoruro contenido en el uranio. Sin embargo, por la ruta seca otras reacciones interactúan, provocando con esto -- que se produzca un sistema de reacciones complejo, en el cual las reacciones individuales no pueden ser separadas en tiempo o espacio.

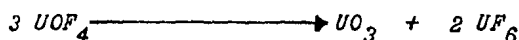
En vista, de las condiciones bajo las cuales procede la conversión por vía seca; el proceso consiste básicamente -- de reacciones de pirohidrólisis, de la hidrólisis de uranio -- mezclado con fluoruros y la reducción de uranio.

La calcinación del fluoruro de uranio sólido, se caracteriza por el hecho de que en contraste con la descomposición

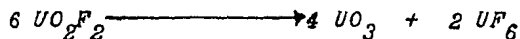
de sales de uranilo con el anión oxígeno (por ejemplo : $UO_2(NO_3)_2 \rightarrow UO_3 + N_2O_5$), la formación del UO_3 es posible solamente por la redistribución de oxígeno y fluor de acuerdo a las siguientes reacciones :



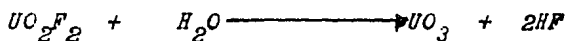
de donde



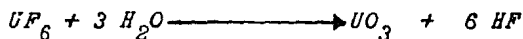
de las que , finalmente podemos obtener :



La reacción con agua , puede ser descrita por las siguientes ecuaciones :



Sumando estas dos ecuaciones, se obtiene :

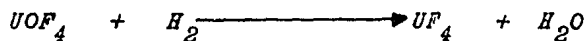
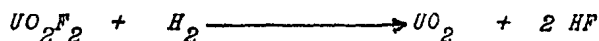
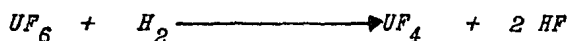


Nota: El UOF_4 es resultado de la hidrólisis parcial del hexafluoruro de uranio ; es un polvo de color amarillo-amar , el cual no puede ser fundido a temperaturas menores de $200^{\circ}C$ - alrededor de esta temperatura y a vacío se descompone visiblemente (55) . De acuerdo con estos datos , la descomposición visible del fluoruro de uranilo y hexafluoruro de uranio , ocurre a temperaturas cercanas a los $150^{\circ}C$.

La interconexión entre la calcinación , las reacciones de hidrólisis y de reducción se muestra en las siguientes ecuaciones , las cuales complementan a las anteriores :



Esta reacción es muy importante, para la eliminación del fluoruro residual del dióxido de uranio crudo. Reducciones -- con hidrógeno, pueden desplazarlo conforme a las siguientes ecuaciones:

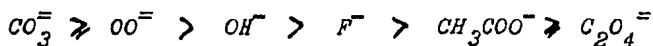


Pero además, se forman compuestos de uranio pentavalente; por otro lado, el hidrógeno seco no puede convertir al tetrafluoruro de uranio a un óxido.

En la ruta húmeda, el uranio es separado de las aguas madres en forma de precipitado termolábil, de baja solubilidad, el cual es calcinado hasta convertirlo en UO_3 y posteriormente se reduce con hidrogeno hasta polvo de UO_2 .

Originalmente el precipitado puede ser conocido por las siglas ADU (diuranato amónico) producido por la adición de -- cierto exceso de amoníaco, en la solución producida en la hidrólisis. Dependiendo del camino elegido, para la formación del precipitado ADU, se forma el hidroxicomplejo de uranio -- originado por la competencia de los iones fluoruros e hidroxilos.

Las series de ligandos, arreglados de acuerdo a su capacidad de desplazamiento, muestra que los hidroxilos forman -- ligaduras muy firmes con el uranio, más que los fluoruros(54).



No obstante, la diferencia no es así de grande, en el

desplazamiento completo de fluoruros por hidroxilos, hay que tomar en cuenta el exceso de amoníaco que realmente sea empleado. Debido a que los fluoruros no substituidos causan un incremento en la solubilidad del uranio en las aguas madres (alrededor de 1 g/l, en contraste a un medio nitrato sin fluoruros donde la solubilidad es de 0.01 g/l) y un alto contenido de fluoruros en el precipitado ADU (alrededor del 2 %).

De acuerdo a estudios recientes (56-58), los precipitados de la forma del complejo $(NH_4)_4 UO_2(CO_3)_3$ (Carbonato de uranilo amónico, de donde el proceso recibe el nombre de AUC "Ammonium Uranyl Carbonate"). La capacidad de desplazamiento de los ligandos, en esta reacción, provoca un bajo contenido de fluoruros en el precipitado AUC, un hecho que ha sido comprobado experimentalmente; los valores obtenidos de 0.2% (56) 0.05 % (57) o cercanos a 0.03 % (58), son menores por 1 o 2 ordenes de magnitud que los reportados para el precipitado ADU (aproximadamente del 2 %).

La principal ventaja de preparar dióxido de uranio a partir del precipitado AUC, en lugar del precipitado ADU, es su conveniencia para el sinterizado de pastillas compactas. El polvo preparado, fluye libremente (como resultado de la preparación de partículas cristalinas de AUC de una cierta medida) lo cual es muy deseable en el empastillado automático.

La desventaja del proceso AUC, es la alta solubilidad del precipitado AUC en agua, la cual puede reducirse si se emplea carbonato de amonio, de esta manera, en la práctica tecnológica, se pueden conseguir concentraciones bajas de uranio en las aguas madres del orden de 0.2 - 0.3 g/l (58). No obstante grandes cantidades de material de desecho pueden ser procesados.

El tratamiento de desechos es parte integral del proceso tecnológico, típicamente las corrientes de desecho son evaporadas hasta que se reduce considerablemente su volumen. Durante la evaporación, son descompuestos los carbonatos a fin de

que la solución, la cual es moderadamente básica en un principio ($pH = 9$) sea acida. La descomposición de los carbonatos facilita el mezclado de una porción de desechos. El uranio se precipita bajo condiciones ajustadas, empleando peróxido de hidrógeno.

El proceso AUC es destinado para la preparación de pastillas de dióxido de uranio poco enriquecido. Solo recientemente estos procesos han sido ampliados para la preparación de pastillas que contengan una mezcla de óxidos $(U, Pu)O_2$, las cuales se emplean en reactores rápidos y posiblemente en reactores térmicos. La principal ventaja de estas pastillas es su alta homogeneidad y su sobresaliente solubilidad en ácido nítrico, para su reprocesamiento.

2.2.- Eliminación Práctica de los Fluoruros Residuales .-

Los fluoruros residuales pueden ser eliminados del dióxido de uranio crudo, de forma ordenada de tal manera que el producto final cumpla con las especificaciones establecidas. Algunos fluoruros residuales son eliminados automáticamente, durante el tratamiento final del proceso, el cual consiste en el sinterizado de las pastillas o esferas a temperaturas cercanas a los $1500^{\circ}C$ en una atmósfera de hidrógeno.

Sin embargo, para que los procesos puedan reducir el contenido de fluoruros a un valor aceptable, es necesario que las materias primas tengan un bajo nivel de fluoruros. Si el contenido de fluor es considerable (por ejemplo: unidades de $\%$) al polvo de dióxido de uranio debe eliminarse el fluor, asimismo debe asegurarse que una pastilla de dicho material pueda resistir mecánicamente un tratamiento a alta temperatura. Si es aplicada a esferas sol-gel, un alto contenido de fluor en la solución de nitrato que se alimenta, puede impedir que se lleve a cabo completamente la gelación.

La conversión, por vía seca, del hexafluoruro de uranio frecuentemente se realiza empleando la técnica del lecho fluidizado. La purificación final de fluoruros del producto intermedio se logra con la aplicación periódica de una insignificante elevación de temperatura, siguiendo el mismo proceso de conversión y/o con el remplazamiento de la atmósfera de hidrógeno húmedo por una atmósfera libre de hidrógeno (15 % H_2O + 85 % N_2 , es más efectiva que 15 % H_2O + 85 % H_2 ; la pirohidrólisis a más de 560 °C, en ausencia de hidrógeno, proporciona una eliminación adicional de fluoruros -59-).

Resultados experimentales (37) muestran que el contenido de fluor en el producto crudo, en un exceso suficiente de vapores de agua en la atmósfera fluidizada, depende de la duración del proceso: a 670 - 775 °C y 2 horas de fluidización reduce el contenido de fluor de 2000 ppm a 500 ppm o de 6000 a 630 ppm.

Los resultados de los cálculos efectuados, concuerdan satisfactoriamente con estos datos, en el sentido de que un lapso largo de tiempo puede ser requerido para lograr un contenido de 150 ppm de fluor, en una cascada de tres reactores de lecho fluidizado, de manera que la productividad del equipo operando a 640 °C puede ser bastante baja.

El hidróxido de amonio puede ser empleado para descomponer al hexafluoruro de uranio de acuerdo a la siguiente reacción :



En este caso hay que hacer notar, la formación de un producto intermedio de baja valencia, en vez del fluoruro de uranio.

La conversión deberá mejorar bastante, al dividir el proceso en dos pasos, en el primer lecho se llevará a cabo la

hidrólisis del hexafluoruro de uranio con vapor de agua para producir fluoruro de uranio y en el segundo lecho, se obtendrá el U_3O_8 , el cual se someterá a una subsecuente reducción con hidrógeno hasta obtener el dióxido de uranio. Un proceso similar, de dos pasos, fué desarrollado por Argonne National Laboratory (60); además se propusieron procesos de tres y -- cuatro etapas. En el proceso de tres etapas se tiene que la atmósfera durante todo el proceso es una mezcla de hidrógeno y vapor de agua a una temperatura de 475 - 600 °C en el primer lecho y de 575-675 °C para los lechos restantes.

En el proceso de cuatro etapas, el régimen en el primer paso es diferente (vapor de agua a 550 °C) con el objeto de disminuir substancialmente el contenido de fluoruros en forma de ácido fluorhídrico gaseoso y de esta manera minimizar la posibilidad, de que en la segunda etapa (hidrógeno y vapor de agua a 630 °C) se forma UF_4 , el cual es inerte en la reacción con hidrógeno. En la tercera etapa unicamente se eleva la temperatura a 650 °C, el producto principal será el dióxido de uranio con un bajo contenido de fluoruros. La última etapa (aire y nitrógeno precalentado) tiene dos finalidades; La primera eliminar un poco más de fluor y la segunda modificar la relación O/U hasta estar alreedor de 2.25. Es claro que la filosofía del proceso de cuatro etapas esta dirigida a alcanzar una mayor eliminación de fluoruros del polvo de dióxido de uranio, en compensación del arreglo más complicado, técnicamente hablando.

Otro método de conversión, por vía seca, del hexafluoruro de uranio a dióxido de uranio es el que emplea un reactor---flama. En este método, es difícil el control de la secuencia de operaciones; Además el contenido de fluoruros puede ser alto (arriba del 10 %) y las condiciones para su eliminación son rigurosas (61).

La técnica del secador rotatorio (62) puede ser conside-

rada como una solución afortunada , a la conversión del hexafluoruro de uranio , incluyendo la eliminación del fluor. El valor residual en el producto en polvo es de 60 ppm ; en el sintetizado esta cantidad decrece a menos de 5 ppm .

En el proceso ADU , el precipitado sin lavar contiene aproximadamente 4 % de fluor , valor que puede ser reducido a 1.5 - 2.0 % , con un ligero lavado y hasta aproximadamente 1 % con un minucioso lavado (63) . No obstante , otra posibilidad es la disolución del precipitado ADU y la reprecipitación con amoníaco o con peróxido de hidrógeno, en presencia de iones aluminio ; en este último caso , el contenido de fluoruros residuales decrece a menos de 800 ppm (63) . El valor final que se obtiene cuando se realiza la conversión a dióxido de uranio en polvo , es de 50 ppm , valor que cumple con las especificaciones antes mencionadas .

En el proceso AUC , el precipitado contiene 0.2 % de fluoruros (56-58) este contenido decrece a 50 ppm cuando es sometido a una pirohidrólisis (1.5 horas , 500-600 °C) para obtener el dióxido de uranio en polvo o a 33 ppm (sin especificar las condiciones de operación) (56) .

La investigación , ha conducido a técnicas cada vez más eficientes en la eliminación de fluoruros residuales . Ahora bien , es difícil generalizar estas técnicas debido a que la reducción de la concentración de fluoruros residuales , depende del valor inicial y la forma química en la que se encuentran los fluoruros en la materia prima ; además de que , de hecho , se recomiendan diferentes atmósferas , como por ejemplo que la pirohidrólisis se realice en ausencia de hidrógeno (64) o bien en una mezcla de argón húmedo con un 8 % de hidrógeno (65) ; otros estudios remuestran posibles configuraciones instrumentales , para poder llevar a cabo un minucioso control del flujo atmosférico (66, 67) .

Un intento por describir cuantitativamente el proceso de

eliminación de fluoruros a partir del material designado como $UO_{2+x}F_y$ donde la y es menor a 2 ; se basa en la suposición - de que el fluor siempre se elimina en forma de fluoruro de - hidrógeno , el cual resulta de la reacción del material base con hidrógeno o agua y de algunos prerequisites físicos de los cuales el más importante es el que concierne al movimiento de las moleculas del fluoruro de hidrógeno, formadas a través de los poros abiertos hacia la superficie de la pastilla , debido exclusivamente al mecanismo de difusión de Knudsen .

El proceso de defluoración puede caracterizarse , como una competencia entre la difusión de las moleculas del fluoruro de hidrógeno hacia el exterior , a través de los poros de una pastilla y los poros cerrados de la misma . La rapidez relativa optima de ambos procesos para eliminar pequeñas cantidades de fluor residual (150 ppm) se estima que ocurre a una temperatura cercana a los 1300 °C ; con temperaturas superiores o inferiores se requiere de un periodo largo de tiempo para poder lograr un grado de pureza similar . Una alta proporción de poros abiertos facilita considerablemente la eliminación de - fluoruros , en primera instancia , un 50 % de porosidad a una temperatura de aproximadamente 1000 °C , es suficiente para - una eliminación rápida de fluoruros . Incrementando la temperatura , se acelera este último proceso ; de manera que la - aplicación de una elevada temperatura (por ejemplo : Durante la eliminación de fluoruros en el sinterizado) Provoca el - "taponamiento" de los poros , de esta forma atrapa en forma de definitiva parte de los fluoruros . La concentración de estos fluoruros nunca es cero , debido a las condiciones de defluoración ; depende no solamente de la concentración inicial de - fluoruros , sino que también de la porosidad inicial . La eliminación de esta última porción de fluoruros es impedida por el decaimiento de la tasa de reacción de defluoración , la -- cual es proporcional al cuadrado de la concentración de fluoruros .

El valor límite específico de contenido de fluor , en el dióxido de uranio en polvo , es de 50 ppm , valor propuesto -- para efectuar el sinterizado de pastillas compactas , de acuerdo con las especificaciones canadienses ; sin embargo un valor alto , es decir, 100 ppm y quizás incluso 150 ppm pueden ser valores permisibles . Esto no depende solamente de las condiciones de sinterizado, depende principalmente de la temperatura y del tiempo de residencia (el hidrógeno siempre está presente) , pero también algunas propiedades del material a sinterizar . Una de estas , es la forma o dimensiones de la partícula sinterizada, de aquí, que no se puede dudar que la liberación de fluoruro de hidrógeno sea más fácil en una esfera sol-gel de 1 mm o menos de diámetro que de pastillas de 6,8 mm de diámetro . Otro de los factores , es la forma química , en la cual el fluor esta presente en el material procesado ; ciertamente , es más favorable la eliminación del fluor , si el elemento está presente , unicamente en la forma de compuestos tales que puedan ser descompuestos tan solo por hidrógeno . De manera que no es conveniente tener al fluor en forma de tetrafluoruro de uranio .

Pra algunos , es indudable el papel que juega el agua residual contenida en el material procesado cuya presencia facilita la eliminación de fluoruros , incluyendo al fluor presente como tetrafluoruro de uranio . En este caso los materiales preparados por la vía húmeda , especialmente los materiales sol-gel presentan propiedades más favorables .

Un factor físico que no se puede despreciar , es la porosidad total del material sinterizado , del tipo de poro, así como la distribución de tamaños del mismo ; Para la liberación de fluoruros , son más ventajosos : los grandes poros abiertos , porque se cierran más lentamente que los poros finos .

La explicación antes descrita , se halla basada en el comportamiento empírico , en un cierto sistema de transformacio-

nes físicas y químicas en estado sólido a altas temperaturas es decir , que las materias primas debieran someterse , al final a operaciones con temperaturas elevadas , para de esta manera asegurar un bajo contenido de fluoruros. En la conversión por vía seca , el valor de la concentración de fluoruros en el producto crudo es determinado como centenas o millares de ppm. Una disminución en la concentración de fluoruros , del producto en polvo(por ejemplo la concentración requerida es de 50 - ppm) puede obtenerse unicamente por la introducción de una -- operación de defluoración , la cual , es por consiguiente ne cesaria en toda técnica de conversión por vía seca .

El proceso AUC genera un producto crudo , con una concentración menor al 0.2 % . El contenido es aún demasiado alto -- para permitir la eliminación por pirohidrólisis , seguida de -- una calcinación y la reducción del precipitado AUC a polvo de dióxido de uranio .

La eliminación , de la operación de defluoración , puede ser posible si a técnicas por vía húmeda , por decirlo así , se les mejora la eficiencia , con materia prima que halla sido procesada con temperaturas elevadas , con un contenido de fluor que no exceda un valor de 200 ppm .

2.3.- Naturaleza y Potencial de los Metodos de Conversión .-

En contraste a las conversiones por vía húmeda , donde -- las reacciones individuales son típicamente realizadas una -- después de la otra en aparatos especiales , el curso de las -- reacciones individuales durante la conversión por vía seca -- son más o menos paralelas ya que tienen lugar en equipo de tipo similar. Cada una de las conversiones , por vía seca o húmeda, difieren principalmente en su arreglo técnico , el cual esta determinado por las condiciones de operación -/ regimen térmico tiempo de residencia , transferencia de masa , reacción atmós-

fericas, etc./- para llevar a cabo las mismas reacciones químicas complejas . En los primeros pasos del proceso se deben realizar un considerable número de transformaciones ; al final las reacciones de reducción y de defluoración complementan lo más posible , el proceso .

Por ejemplo , la conversión en el reactor-flama , puede proceder a temperaturas muy elevadas , pero solamente en lapsos de tiempo muy cortos . Esto trae como consecuencia , un alto contenido de fluor en el producto . En un lecho fluidizado, la temperatura es menos , pero el tiempo promedio de retención es mucho más grande ; de tal manera , que por lo general, los resultados son mejores si se emplean más lechos (como es --usual) y se ajustan las condiciones de operación (temperatura atmósfera , etc.) para cada uno por separado . En un secador rotatorio , un perfil de temperaturas debe de seleccionarse, -- junto con otros parametros , tales como : El tiempo de retención , transporte de la fase sólida , atmósfera , etc.. Si es que se desean obtener excelentes resultados .

No hay calculos , presentados en la literatura , con los cuales pueda determinarse cada uno de los parametros y/o ligar mutuamente alguno en forma cuantitativa . Esto sugiere , que las conversiones por vía seca pueden ser desarrolladas empíricamente .

El paso básico de ambos procesos de conversión por vía húmeda (AUD y AUC) es la preparación conveniente de un precipitado de uranio cuya solubilidad y concentración de fluoruros debe ser lo más baja posible . En suma , su procesamiento (Filtración , tratamiento de desechos , sinterizado del polvo obtenido , etc.) debe ser lo más sencillo y fácil posible . Actualmente , el precipitado AUD , no reúne muchos de los requerimientos exigidos; no obstante a pesar de estas limitaciones y de que el proceso es muy antiguo , es el más usado .

El proceso AUC , es el más reciente , compete en la buena filtrabilidad del precipitado obtenido , en su reducida con

centración de fluoruros y en las muy favorables propiedades que posee el dióxido de uranio en polvo obtenido . Desde el punto de vista de su tratamiento práctico (polvo que fluya libremente hacia un pastillador automático , sin que halla -- formación de granulos , es decir que permanezca homogéneo).

Como ya se indico anteriormente , la preparación de un -- precipitado con una baja concentración de fluoruros, de la forma AUC, es improbable . De aqui que una operación especial -- para la eliminación de fluoruros residuales siempre es necesaria , para algunos procesos basados en la precipitación de -- uranio a partir de sus sales hidrolizadas . Por otra parte , es muy poco probable que el compuesto de uranio pueda tener una baja significativa en su solubilidad (la cual es de 0.2 g de uranio / l) mientras que el precipitado AUC, mantiene una buena filtrabilidad . Por esta razón , los procesos por vía -- húmeda son discutidos ; pueden ser consideradas como representantes de un máximo logro dentro de los procesos de este tipo, además de que el desarrollo de estas rutas de conversión por vía húmeda dio origen a métodos de eliminación de fluoruros más eficientes y transformarlo así a la forma química deseada . A este respecto , las conversiones por vía seca y por -- vía húmeda difieren sustancialmente .

En cuanto a los desechos y su tratamiento, en las rutas por vía húmeda , son conducidos en forma de soluciones acuosas , de gran volumen , conteniendo aparte del uranio residual practicamente todo el fluor (en forma de fluoruro de amonio) junto con considerables concentraciones de otros compuestos , tales como amoníaco o carbonato de amonio ; estos compuestos pueden ser eliminados , reusados , reciclados o hacerlos ino -- sensivos . En el proceso AUC , el tratamiento de desechos re -- presenta una línea independiente , la cual es una parte inte -- gral de la tecnología de conversión , en si misma , porque el amoníaco y el dióxido de carbono son empleados de nuevo en el

proceso de precipitación . En las conversiones por vía seca , el fluor es eliminado en forma de ácido fluorhídrico gaseoso mezclado con hidrógeno , vapor de agua y aerosol de uranio; el tratamiento de estos desechos es relativamente simple . Ahora bien esta desventaja es compensada , hasta cierto punto por el hecho de que el óxido puede disolverse en ácido nítrico ; produciendo una solución de nitrato de uranilo , la cual puede ser procesada, a pequeña escala , en paralelo a la línea húmeda. De aquí surge otra importante diferencia entre ambos procesos , es decir, la conversión por vía húmeda es capaz de realizar la conversión teniendo como materia prima ya sea hexafluoruro de uranio o bien nitrato de uranilo .

Otra diferencia , en este caso favorable a la conversión por vía seca es su gran susceptibilidad para procesar uranio - enriquecido , porque como una consecuencia de la buena eficiencia del agua como moderador neutronico, la masa crítica en forma de compuestos químicos sólidos , es mucho más grande que en forma de soluciones acuosas .

Actualmente la amplia utilización , de los procesos de - conversión por vía húmeda descansa, entre otras cosas, en el hecho de que los reactores nucleares que se emplean últimamente , utilizan como combustible uranio natural o uranio con - bajo enriquecimiento .

La conversión del hexafluoruro de uranio , es una parte - integral de la preparación del combustible nuclear, que a su vez es parte del ciclo de combustible . Las condiciones y requerimientos para los métodos de conversión son determinados -- por la estructura total del ciclo de combustible nuclear .

Hasta ahora , el período industrial de la energía nuclear, se ha basado principalmente en el combustible de dióxido de - uranio , en forma de pastillas , con unos requerimientos que practicamente permanecen inalterados . No obstante , el desarrollo de nuevos tipos de reactores - reactores rápidos y de -

alta temperatura - continúan adelante , a pesar de ciertos retrasos . De continuar , se crearán nuevos requerimientos de -- conversión y por ende , se fabricará un nuevo combustible .

C A P I T U L O I I I .

EXPERIMENTACION .

3.1 .- Descripción del Equipo .-

La operación que habrá que realizarse más frecuentemente, en el manejo del Hexafluoruro de Uranio , es su transvase . Por tal motivo el Laboratorio de Química de Materiales , del Centro de Instrumentos , cuenta con una Cámara como la que se presenta en la figura # 1 del apendice A , la cual esta diseñada especialmente para realizar el transvase en fase gaseosa . Esta Cámara consta de los siguientes elementos básicos :

a) .- Tanque contenedor del Hexafluoruro de Uranio .- Este tanque , esta construido con tubo de acero inoxidable del tipo - 316 , con un diámetro externo de 8.9 cm y una longitud de 73 - cm ; diseñado para tener un volumen interno de 3.2 litros con una capacidad máxima de 10.8 kilogramos de Hexafluoruro de Uranio . En la parte superior , tiene soldadas con aleación de plata 1020 dos válvulas marca Superior (aleación aluminio-silicio-cobre) de 3/4 de pulgada .

b) .- Manguera Flexible .- Esta conexión flexible , se emplea para unir el tanque contenedor del Hexafluoruro de Uranio con el resto de la línea , es de acero inoxidable y en sus extremos tiene bridas tipo varian con sello de aluminio .

c) .- Línea Principal o de Distribución .- Generalmente se fabrica con tubo de Monel ; sin embargo , como este material es de difícil adquisición en el mercado interno, se sustituyo con acero inoxidable tipo 316, debido a que es un material que presenta una resistencia adecuada a la corrosión causada por el Hexafluoruro de Uranio en las condiciones de trabajo y además porque es de fácil ,adquisición en el mercado nacional .

d) .- Válvulas .- Las válvulas que se emplean en esta cámara son de la marca Hooke modelo 4618-N4M , con cuerpo de Monel

y sello metal-metal , capaces de operar a 10^{-5} mbar y 2 Kg/cm^2 de presión y a una temperatura de hasta $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

e) .- *Bureta de Gases* .- Las dimensiones que presenta esta bureta son las siguientes: tiene una altura hasta la brida de 37.5 cm , un diámetro externo de 16.9 cm y un volumen interno de 9.33 litros . Cuenta con un vacuómetro , marca Leybold -- modelo Diavac-K , de diafragma para manejo de gases corrosivos con una escala va desde 1 hasta 1000 mbares ; cuenta además con tres válvulas marca Hooke modelo 4618-N4M , cada una de estas valvula cuenta con una brida tipo varian con sello de aluminio .

f) .- *Sistema de Vacío* .- Este sistema es necesario para la evacuación y limpieza de toda la línea , antes y después de la introducción del Hexafluoruro de Uranio. Esta compuesto por una bomba mecánica comercial a la cual hubo que cambiar el -- aceite por un tipo de aceite fluorinado , con el objeto de evitar cualquier tipo de reacción con el UF_6 . Se complementa con un manómetro tipo Bourdon de presión positiva de $0 - 3 \text{ Kg/cm}^2$, un vacuometro de termopar desarrollado por el Instituto de Física , de la UNAM ; Además cuenta con un sistema de atrapamiento de Hexafluoruro de Uranio compuesto por una trampa fría y una química (de fluoruro de sodio) con lo cual se asegura la retención cuantitativa de este compuesto .

g) .- *Sistema de Purga* .- Es necesario para evacuar los residuos de UF_6 que hallan quedado en la línea , también puede emplearse para presurizar el sistema con el objeto de localizar fugas . El gas de purga empleado en el laboratorio es nitrogeno seco, pueden emplearse tambien, gases como el argón o el aire seco .

h) .- *Sistema de Calefacción* .- Este sistema se emplea para licuar o aumentar la presión de vapor del Hexafluoruro de Uranio , hasta un valor adecuado para su transvase . Esta forma

do por una placa de aluminio de 6 mm de espesor, colocada en la parte posterior de la cámara, cuenta con seis resistencias de planchas comerciales como elementos calefactores; se disponen en dos series, cada una de tres unidades, conectadas en paralelo proporcionando una potencia calefactora de 1344 watts. El control y medida de la temperatura se efectúa sobre la placa de aluminio mediante un transductor que está conectado a un controlador de temperatura desarrollado por el Centro de Instrumentos, de la UNAM. Además cuenta con tres ventiladores que producen un flujo de convección forzada del aire del interior de la cámara.

Las temperaturas de operación oscilan entre 80 - 100 °C, siendo esta última el límite máximo de calefacción, debido a que si se calentará el cilindro por arriba de esta temperatura, el aumento de la presión de vapor y del volumen del UF_6 líquido podrían ocasionar su ruptura. Por lo que el control de la temperatura debe realizarse cuidadosamente, debido principalmente a la fuerte variación de la presión de vapor del UF_6 . Como ejemplo, se dan los datos de presión de vapor del UF_6 calculados mediante la ecuación propuesta en la sección 1.4.1 a 89, 90 y 91 °C, respectivamente.

Temperatura (°C)	P_v (torr)	Diferencia de P_v (Torr)
89	2358.9	
90	2422.8	63.9
91	2488.0	65.2

Estos datos dan una idea de la facilidad con la que pueden originarse condensaciones en un punto de la línea, en el caso de que esta estuviera ligeramente más fría que la fuente de hexafluoruro de Uranio.

Se ha encontrado experimentalmente, que con este sistema de calefacción, al controlar la temperatura del elemento calefactor de la placa a 120°C, se consigue en la línea una temperatura de 81°C. El tiempo necesario para lograr un estado casi estacionario es de aproximadamente dos horas.

Siendo entonces la variación de la temperatura , para un punto de la línea , de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ y la diferencia entre el punto más caliente y el más frío de 4°C . Esta distribución de temperatura , resulta ser lo suficientemente homogénea como para permitir el transvase , sin problemas de taponamiento de la línea.

3.2 .- Operaciones de Transvase e Hidrólisis del UF_6 .-

El objetivo fundamental de este trabajo es la obtención de Nitrato de Uranilo con un bajo contenido de impurezas , principalmente fluoruros , ya que estos provocan graves problemas de corrosión y contaminación de los instrumentos utilizados en su análisis isotópico . Para cumplir con dicho objetivo , se programó el trabajo de laboratorio de la siguiente manera :

- 1) .- Establecer las condiciones óptimas para efectuar el transvase .
- 2) .- Efectuar la Hidrólisis del UF_6 transvasado .
- 3) .- Determinar el proceso más adecuado para obtener el Nitrato de Uranilo con el más bajo contenido de Fluoruros .

3.2.1 .- Determinación de las Condiciones Óptimas para efectuar el Transvase . -

Como ya se había mencionado , el laboratorio de Química de Materiales del Centro de Instrumentos , cuenta con una Cámara diseñada para realizar el transvase en fase gaseosa . En toda operación de este tipo pueden distinguirse cuatro etapas fundamentales :

- 1).- Acondicionamiento de la línea de transvase que une al tanque de alimentación con el depósito colector de UF_6 .
- 2).- Calentamiento del Tanque de Alimentación .
- 3).- Transvase Depósito-Bureta de gases - Cilindro .

4).- Colección del Hexafluoruro de Uranio Transvasado.

Las etapas uno y tres , son comunes para todos los casos, en la dos y cuatro , se dan ligeras variantes dependiendo de las condiciones que establezca el operario .

1).- Acondicionamiento de la Línea .- Una vez instalada la línea y antes de comenzar el transvase , deberá ser purgada y evacuada para retirar todos los vestigios de humedad o de cualquier otro contaminante que pudiera reaccionar con el UF_6 . Con el objeto de evitar fugas durante el llenado de los cilindros , la línea deberá ser sometida a pruebas de hermeticidad tanto a presión como a vacío. Se puede considerar que la estanqueidad es suficiente sino se detectan fugas a un vacío de 10^{-3} mbar y a una presión de 2 Kg/cm^2 .

2).- Calentamiento del Tanque de Alimentación .- Cuando se transvasan pequeñas cantidades de Hexafluoruro de Uranio, como en nuestro caso , no es necesario calentar el Tanque de Alimentación . Sin embargo , cuando se desea transvasar grandes cantidades de UF_6 , es necesario aumentar la presión de vapor para ello hay que calentar el cilindro contenedor de UF_6 , emplean un baño de agua caliente; la temperatura de calefacción suele variar entre $80 - 100^\circ \text{C}$, no siendo recomendable superar este límite por las razones antes expuestas .

Para determinar cuando se ha completado el calentamiento del cilindro bastará con registrar su presión a lo largo del proceso y esperar a que alcance un valor estable . En ausencia de cantidades importantes de contaminantes , este valor debe coincidir , aproximadamente con el de la presión de vapor del Hexafluoruro de Uranio a esa temperatura .

3).- Transvase del UF_6 (Deposito-Bureta de gases-Cilindro).

Por lo general , en nuestro caso , siempre se van a transvasar cantidades relativamente pequeñas desde el tanque de --

alimentación o depósito del Hexafluoruro de Uranio hasta varios cilindros , buscandose además , que las cantidades transvasadas sean iguales para todos los cilindros , esto obliga a realizar la operación en dos pasos .

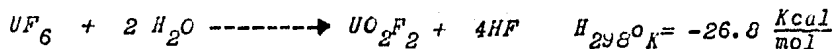
En el primer paso , se conectará el tanque de alimentación del UF_6 con la bureta de gases , transfiriendose la cantidad de Hexafluoruro de Uranio necesaria para el llenado posterior del cilindro , esto implica que el llenado (segundo paso del proceso de transvase) de los diferentes cilindros se realice en forma individual .

El control de la cantidad de Hexafluoruro de Uranio a transvasar se realizará, en la bureta de gases de la siguiente manera; se mide la presión inicial y final del gas en la bureta, como únicamente se transvasa la cantidad de UF_6 necesaria para el llenado del cilindro , esto trae como consecuencia que la presión final sea cercana a cero .

4).- Colección del Hexafluoruro de Uranio .- El Hexafluoruro de Uranio que llega a los cilindros se condensa cuando los cilindros de hidrólisis son sumergidos parcialmente en un medio refrigerante , como puede ser el nitrógeno líquido o bien una mezcla de alcohol etílico- hielo seco. Para aprovechar al máximo la capacidad de estos cilindros deberan ser sumergidos paulatinamente con el objeto de evitar la solidificación del Hexafluoruro de Uranio en la parte superior, con lo que puede dificultarse el transvase .

3.2.2 .- Operaciones de Hidrólisis del Hexafluoruro de Uranio transvasado .-

Una reacción muy importante , por los motivos que se veran a continuación es la hidrólisis del Hexafluoruro de Uranio. El UF_6 reacciona espontáneamente con el agua , de acuerdo a la siguiente reacción :



El Fluoruro de Uranilo (UO_2F_2), es un compuesto sólido soluble en agua. Su solubilidad varía con la temperatura y - especialmente con la concentración del ácido fluorhídrico en - solución, según se ilustra en las tablas 8 y 11.

Tabla # 11.

Variación de la Composición de una Solución Saturada de UO_2F_2 , según la Concentración del HF en solución (Temperatura de 25°C) (48).

% HF	% UO_2F_2	% H_2O
0.00	65.55	34.45
1.28	47.58	51.14
3.59	39.78	56.63
9.78	32.55	57.59
11.68	31.88	55.24
20.70	22.29	57.01
25.75	18.19	56.01

La reacción de hidrólisis del UF_6 es la base de su transformación a óxido de uranio, si se da a su vez esta conversión - etapa obligada después del enriquecimiento del UF_6 para la obtención del combustible nuclear. Además ha de tenerse muy en cuenta a lo largo de las operaciones de manejo del hexafluoruro, debido a la espontaneidad de la reacción, todas las líneas de manejo del hexafluoruro habrán de estar exentas de humedad, -- pues en caso contrario la hidrólisis inmediata acarrearía un do ble problema: la pérdida del propio UF_6 , de alto valor económico y la posibilidad de taponamiento de la línea por el UO_2F_2 sólido que se formaría con el consiguiente riesgo de ruptura. A ello debe añadirse la formación del ácido fluorhídrico que in purificaría al hexafluoruro de uranio no hidrolizado, además de los problemas de corrosión, atrapamiento, etc.

Por otro lado, la reacción de hidrólisis condiciona las medidas de seguridad a tomar durante el manejo del hexafluoruro de uranio. Cuando se produce una fuga, la humedad ambiental es suficiente para descomponer al gas fugado, en una mezcla de UO_2F_2 y HF. Únicamente si la fuga fuese lo suficientemente grande como para alcanzar concentraciones superiores a los 20 mg de UF_6 por metro cúbico de aire, se comenzaría a detectar la presencia del UF_6 sin descomponer.

Al hidrolizar el hexafluoruro de uranio se obtiene una solución amarilla-verdosa de fluoruro de uranio y ácido fluorhídrico, cuyo volumen es relativamente grande (700 - 800 ml - aproximadamente) debido a que, el método que se sigue en el Laboratorio es el de sumergir totalmente el cilindro en agua - lo cual requiere, dado el equipo de hidrólisis de unos 600 ml - de agua destilada. El cilindro permanece sumergido únicamente el tiempo necesario para que se disuelva el hexafluoruro de uranio que contiene; transcurrido este periodo se saca el cilindro y se enjuaga perfectamente con agua destilada. Posteriormente, esta agua de lavado se adiciona a las aguas madres.

Para obtener una información más detallada, acerca de las operaciones de transvase, hidrólisis y medidas de seguridad en el manejo del hexafluoruro de uranio puede dirigirse a los apéndices B y C, respectivamente.

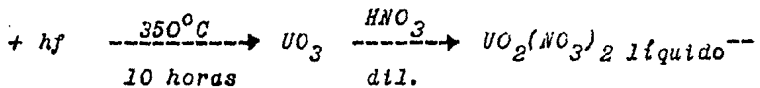
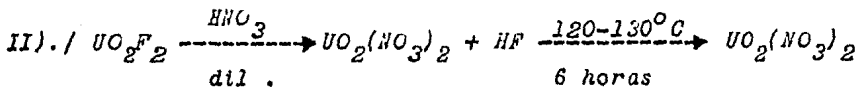
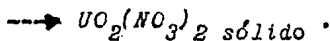
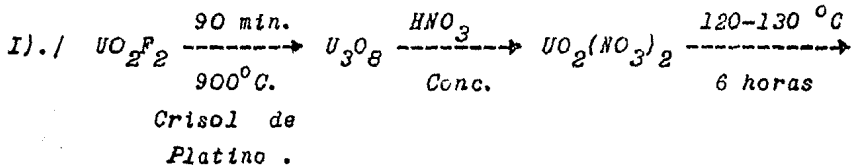
3.3.- Determinación del Proceso más adecuado para obtener Nitrato de Uranilo con un bajo contenido de Fluoruros.-

Los procesos propuestos en este trabajo, para obtener el Nitrato de Uranilo requieren que el fluoruro de uranio se encuentre en fase sólida; por lo que se procede en primer lugar, a reducir el volumen de la solución en forma drástica, empleando para ello un plato de calefacción, hasta obtener un jarabe viscoso de color amarillo brillante. Para evitar una posible descomposición del fluoruro de uranio, en algún tipo de óxido de composición no definida, se cubría el medio de ca

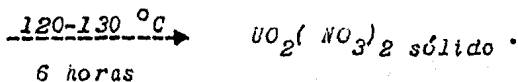
lentamiento y se emplea una estufa . Las condiciones óptimas para este desecado final , determinadas después de varios ensayos , son : Una temperatura de 120-130 °C, durante un periodo de tiempo de seis horas . Al aplicar estas condiciones , se obtiene un producto pulverulento adecuado para los tratamientos posteriores.

En general , el empleo de lámparas de luz infrarroja , como medio de calentamiento para obtener al fluoruro de uranilo en polvo , es poco conveniente ; debido a que , el calor generado es homogéneo , provocando con ello que en la muestra se presenten zonas que sufran descomposición , mientras que en otras no se halla eliminado totalmente el agua .

Para obtener Nitrato de Uranilo con un bajo contenido de fluoruros , se proponen los siguientes procesos :



Crisol de Porcelana.



En el primer proceso, el fluoruro de uranilo es sometido

a una calcinación a 900°C y 90 minutos para obtener $\text{U}_3\text{O}_8(50)$. Hay que aclarar que a esta temperatura , el uso del crisol de platino es obligatorio; de acuerdo con la referencia antes citada , el uso de un crisol de porcelana trae como consecuencia la contaminación del producto con fluorocarbonos (Productos de la reacción entre el fluor liberado y el carbono de la porcelana) difíciles de manejar , debido a que son compuestos explosivos . Dado el costo de un crisol de platino , se trató de sustituir con uno de níquel, ya que este material presenta una resistencia adecuada a la corrosión causada por el hexafluoruro de uranio y además por que al parecer no hay reacción alguna con la muestra en las condiciones de trabajo. Lamentablemente al realizar las pruebas con este crisol , se observó una gran dificultad para poder efectuar su limpieza , debido a que parte del material calcinado se adhiere fuertemente al fondo y a las paredes del recipiente . Para efectuar su limpieza , es necesario el uso de ácido nítrico concentrado en caliente, obviamente éste no disuelve únicamente el material adherido, sino que también ataca a las paredes del crisol , con lo que la vida útil del crisol disminuye considerablemente .

Para obtener las condiciones óptimas de calcinación del UO_2F_2 a U_3O_8 , fué necesario hacer varios ensayos , las variables que se mantuvieron constantes en estas pruebas fueron : la cantidad de muestra (el origen de todas las muestras fue el mismo) y la temperatura de calcinación . La variable independiente en nuestro caso , fué el tiempo . Fundamentalmente , el objetivo de estos ensayos era el de encontrar el tiempo óptimo para obtener un producto con el menor contenido de fluoruros, el cual resultó ser de 90 minutos .

Continuando con nuestro diagrama de flujo, una vez obtenido el U_3O_8 se procede a disolverlo con ácido nítrico concentrado para producir una solución amarilla de Nitrate de uranilo la cual es pulverizada a una temperatura de $120-130^{\circ}\text{C}$ en una estufa durante 5 horas . De acuerdo con los análisis por ra-

espectroscopía infrarroja el producto obtenido es el nitrato de Uranilo hexahidratado (fig. # 1) . Para conocer la concentración de fluoruros de este compuestos se utilizó un electrodo selectivo , el cual requiere de ciertas condiciones que más adelante se expondrán .

El segundo proceso difiere notablemente del anterior. En primer lugar , el objetivo de este proceso es eliminar el uso de un crisol de platino y utilizar en su lugar uno de procelana . Obviamente, por las razones antes expuestas, la calcinación a 900°C no se puede llevar a cabo; consecuentemente habrá que utilizar un compuesto cuya temperatura de descomposición a brido sea mu, inferior a 900°C . Este compuesto es el nitrato de uranilo que podemos obtener al hacer reaccionar al fluoruro de uranilo con ácido nítrico diluido , lógicamente el producto -- así obtenido estará contaminado con ácido fluorhídrico (subproducto de la reacción) .

Para eliminar estos fluoruros , lo primero que se hace - es pulverizar esta solución en una estufa a una temperatura de $120 - 130^{\circ}\text{C}$, durante seis horas . Esta operación , de acuerdo a los análisis de concentración de fluoruros , elimina parte de éstos . Para lograr una eliminación radical , es necesario calcinar la muestra . Tomando en cuenta de descomposición del $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a UO_3 es de 350°C (66) , se procedió a determinar el tiempo óptimo para obtener un producto con el menor contenido de fluoruros . Después de varias pruebas se determinó que el tiempo óptimo es de 10 horas .

Empleando estas condiciones se obtiene el trióxido de uranio (UO_3) , cuya existencia se confirmó mediante espectroscopía infrarroja (ver figura # 2) . A partir de este compuesto se obtendrá el Nitrato de Uranilo , bastará tan solo con disolver este óxido con ácido nítrico diluido . Posteriormente , la solución es pulverizada empleando una estufa a una temperatura de $120 - 130^{\circ}\text{C}$ por espacio de seis horas . Al producto obteni-

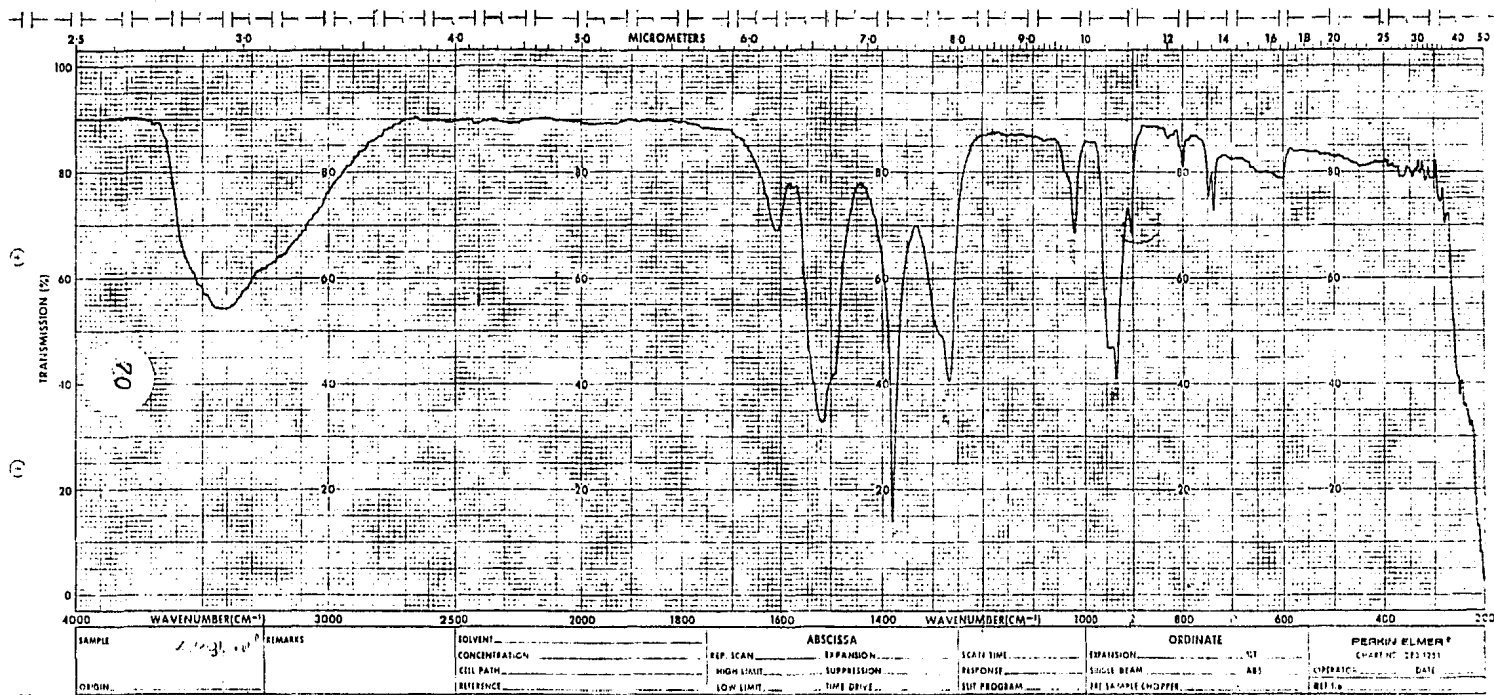
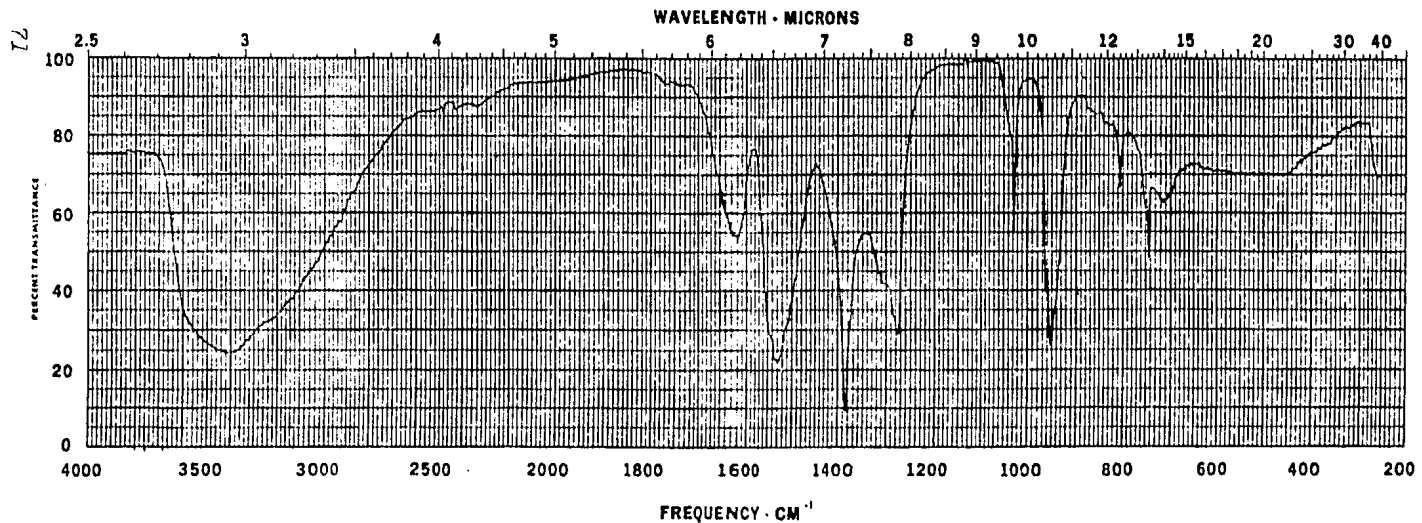
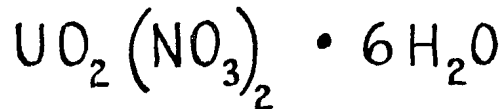


Figura # 1.- Espectro Infrarrojo del $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

URANYL NITRATE, HEXAHYDRATE

Mol. Form. $N_2O_8U \cdot 6H_2O$ Mol. Wt. 502.18 M. P. 60.2°C Sp. gr. 2.807
B. P. 118°C n_D 1.4967 (lit.)Source: Mallinckrodt Chemical Works,
St. Louis, Mo.

Method: KBr Wafer



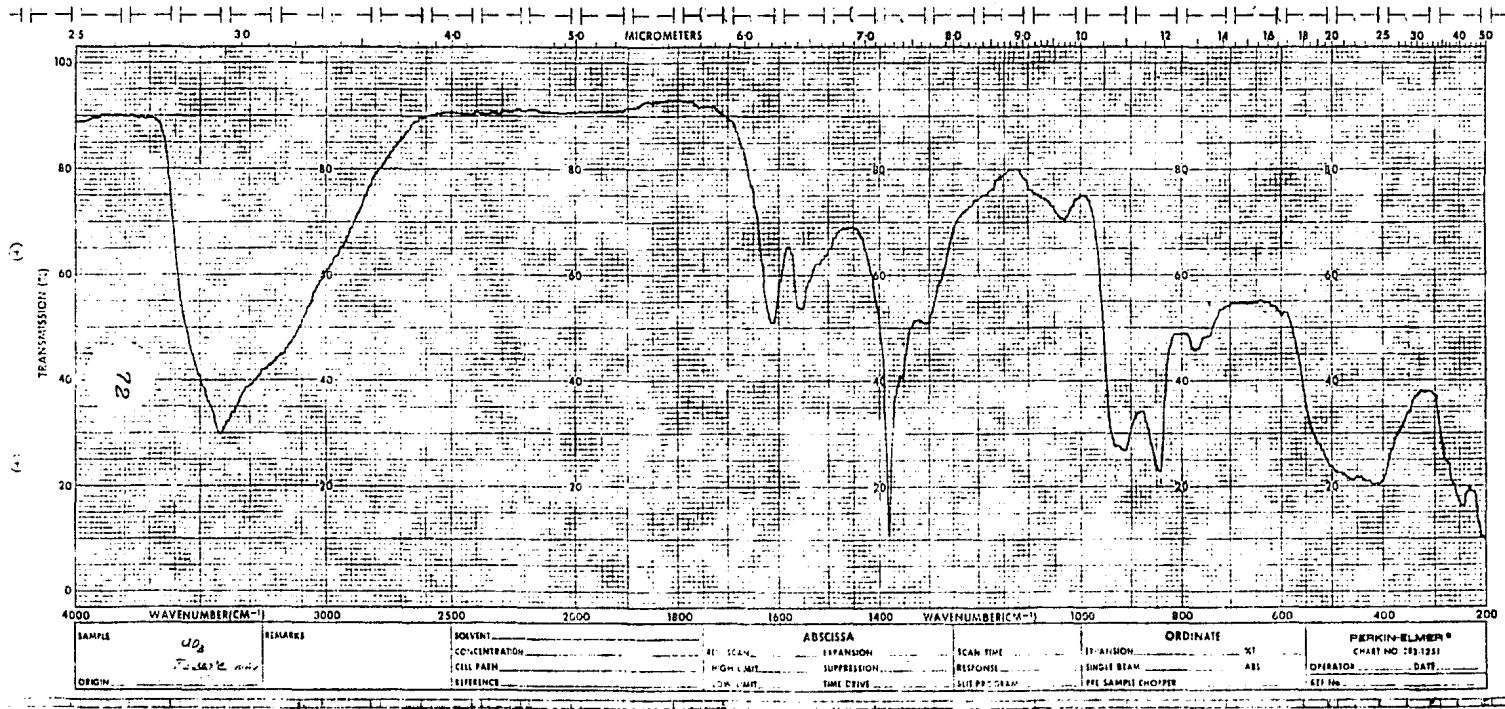


Figura # 2.- Espectro Infrarrojo del UO_3 (Temperatura de 350 °C ; Tiempo : 10 Horas).



GRATING SPECTRA

INORGANICS

©1967

Y 844 K

URANIUM (VI) OXIDE

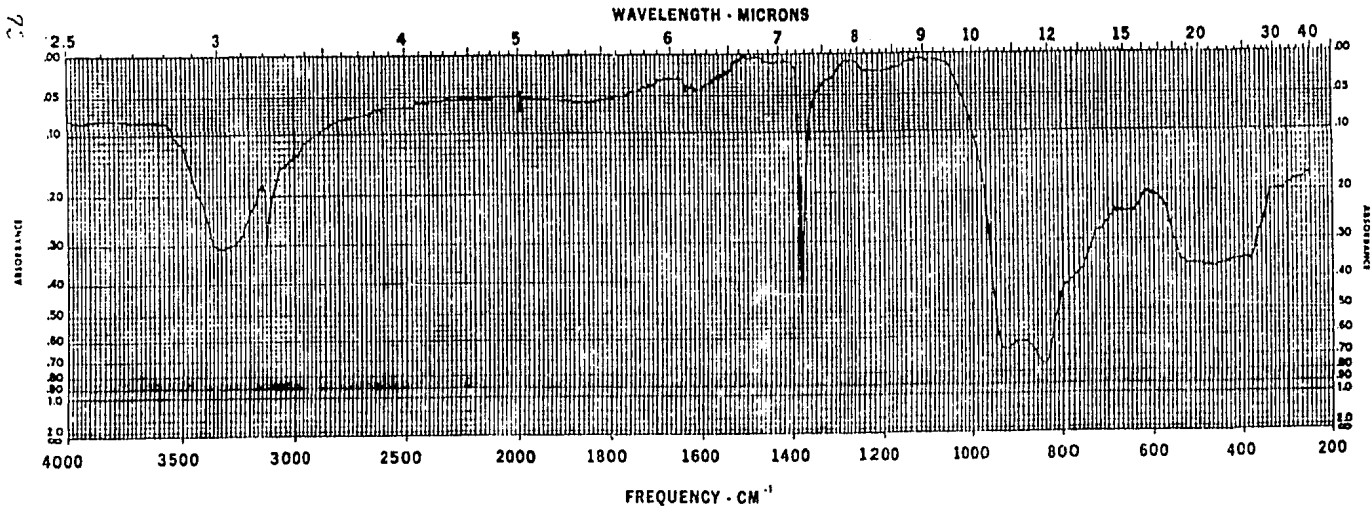
Mol. Form. O_3U

Mol. Wt. 286.03

Source: The S. W. Shattuck Chemical Co.,
Denver, Colorado

Method: KBr Wafer

UO_3



do se le determina la concentración de fluoruros que posee, por medio de un electrodo selectivo de fluor .

3.4.- Determinación de la Concentración de Fluoruros .-

Para la determinación de los fluoruros en los productos - obtenidos se empleo el siguiente equipo y material :

- Un electrodo selectivo de fluoruros marca Orion modelo 94-09.
- Potenciometro digital desarrollados por el Centro de Instrumentos .
- Un electrodo de referencia , el cual consiste en una mezcla de Plata metalica y Cloruro de Plata en contacto con una disolución de Cloruro de potasio saturada.
- Agitador magnetico .
- Envases de Polietileno (Las muestras y los estandares deben guardarse en dichos envases ,debido a que el fluor ataca al vidrio .
- Agua destilada .
- Balanza Análitica .
- Soluciones Estandares de 1, 50 , 100 , 500 , 1000 y 3000 ppm de fluoruro de sodio .
- Ajustador de la Fuerza Ionica total .- Este ajustador , proporciona un fondo con una fuerza ionica constante desa compleja a los fluoruros y ajusta el pH de la solución . Este ajustador se puede adquirir comercialmente con el nombre de TISAB IV o bien se puede preparar de la siguiente manera en el laboratorio :

A aproximadamente 500 ml de agua destilada se le adicionan 84 ml de HCl concentrado (36-38 %), 242 g de Tris(Hidroximetil)aminometano , 230 g de tartrato de sodio ($Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$). Se ayita hasta su completa disolución , se deja enfriar a temperatura ambiente y se transfiere a un matraz volumétrico de un litro y se afora con agua destilada.

3.4.1 .- Construcción de la Curva de Calibración .-

Para construir la curva de calibración se prepararon soluciones de 1, 50, 100, 500, 1000 y 3000 ppm de Fluoruro de Sodio como estándares. Adicionando 50 ml de TISAB IV por cada 50 ml de solución estándar. En la calibración se los -- electrodos se usan los valores nominales de los estándares, -- por ejemplo: Si una solución estándar de 50 ppm es diluida con TISAB IV, a pesar de esto la lectura obtenida corresponderá a "50 ppm".

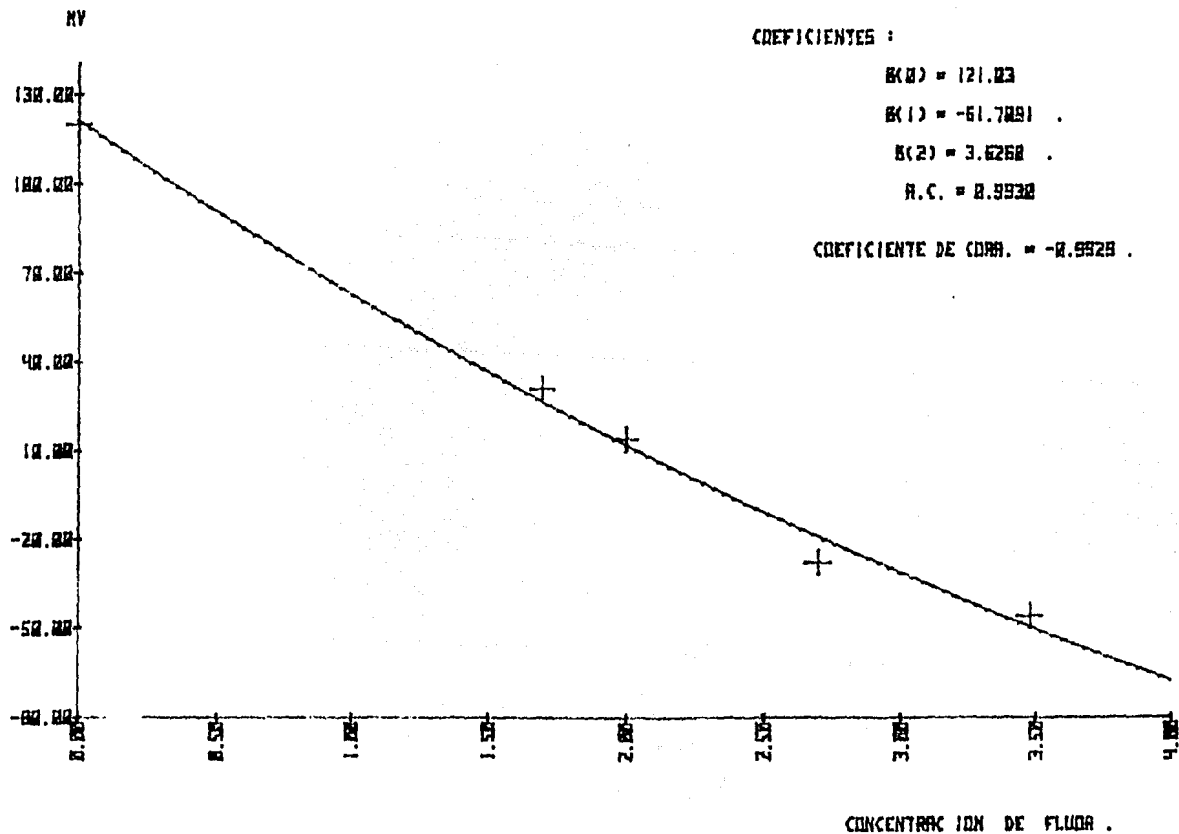
Se colocan los electrodos en la solución estándar de 1 ppm, agitando vigorosamente, con el fin de homogenizar la solución. Hay que esperar a que la lectura se estabilice para poder registrarla. Una vez anotada la lectura, se enjuagan los electrodos, se can con una corriente de aire y se colocan en una solución estándar de 50 ppm, agitándola vigorosamente para homogenizarla. Para registrar la lectura hay -- que esperar a que ésta se estabilice. Realizada la lectura se enjuagan los electrodos, se secan con una corriente de aire y se colocan en la siguiente solución; esta operación se realiza, cuantas veces sea necesaria, dependiendo del número de soluciones estándares.

Con los datos obtenidos se construyo una gráfica de lecturas en milivolts contra el logaritmo de la concentración de -- fluoruros en ppm (fig # 3). Esta curva se empleará para determinar la concentración de fluoruros en la muestra, para -- lo cual se transfieren 50ml de muestra a un vaso de polietileno de 250 ml, se le adicionan 50 ml de TISAB IV por cada 50 ml de muestra se agita vigorosamente con el fin de homogenizar a la solución, se introducen los electrodos se espera a que la lectura se estabilice para ser anotada y con este dato se dirige a la grafica para conocer la concentración de fluoruros que contiene la solución problema.

Para usar este método de análisis, hay que tomar en cuenta la influencia de las siguientes variables, sobre el electrodo:

CURVA DE CALIBRACION PARA EL ELECTRODO DE FLUOR .

4 DE MARZO DE 1984 .



a).- **Tiempo de respuesta del electrodo** .- El electrodo exhibe un tiempo de respuesta bueno , el 99 % en un minuto o - menos para una concentración de fluoruros proxima a 10^{-6} M . Para valores inferiores a esta concentración el tiempo de res-
puesta es más largo .

b).- **Límites de Detección** .- En soluciones neutras pue-
den determinarse concentraciones de 10^{-6} M (0.02 ppm) . Sin -
embargo en la práctica unicamente se pueden hacer determina-
ciones en concentraciones de 10^{-5} M debido a la contaminación
de la muestra . El límite superior de detección es una solu-
ción saturada de fluoruros .

c).- **Reproducibilidad** .- La reproducibilidad esta limitada
por factores como las variaciones de temperatura, de iluminacion
y de ruido . Cuando el electrodo esta en operación el rango de
reproducibilidad es independiente de la concentración . Con --
una calibración cada hora , se pueda obtener una reproducibili-
dad del ± 2 % .

d).- **Efectos de la Temperatura** .- El electrodo se ve afec-
tado por cambios en la temperatura a concentraciones de 10^{-3} M
un cambio de 1° C produce un error del 2 % . No obstante , el
electrodo puede usarse en un rango de temperatura que va desde
 0° C hasta 100° C , siempre y cuando se halla alcanzado el ---
equilibrio térmico . Para temperaturas sustancialmente diferen-
tes a la del medio ambiente , se recomienda esperar más de una
hora para lograr el equilibrio térmico .

e).- **Complejación** .- Los fluoruros forman complejos con -
aluminio , silicio , fierro (III) y otros cationes polivalentes.
El grado de complejación depende la concentración del agente -
complejante , de la concentración de fluoruros, del pH de la so-
lución y de la fuerza ionica total de la solución . El TISAB -
IV se utiliza para acomplejar altas concentraciones de alumi-
nio y fierro, evitando así la formación posterior de los co---
rres, cadentes complejos fluorados los cuales provocarían una -
lectura inferior a la real .

f).- Interferencias .- Los aniones comunmente asociados con los fluoruros , como son el Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , no interfieren en la operación del electrodo . El ion OH^- es un anion que interfiere en el funcionamiento del electrodo de ahí la necesidad de controlar el pH . Algunos aniones , como los son el CO_3^{2-} ó el FO_4^{3-} pueden hacer más básica la muestra incrementando con ello la interferencia debida a los OH^- .

g).- Efectos provocados por el cambio de pH .- En soluciones acidas con un pH inferior a cinco , el hidrógeno acompleja una porción de fluoruros de la solución , formando ácido fluorhídrico no disociado . El ion hidróxido interfiere en el tiempo de respuesta del electrodo , por ejemplo a un pH de 7 y con una concentración de OH^- de $10^{-7}M$ o menos , no se presenta interferencia alguna ; en cambio , a un pH de 10 y con una concentración de $10^{-4}M$ de OH^- se presenta un error del 10 % aproximadamente .

C A P I T U L O I V .

R E S U L T A D O S Y C O N C L U S I O N E S .

En este capítulo, se presentan los resultados y conclusiones a las que se llegaron después de realizar, las distintas etapas que constituyen la parte experimental de este trabajo.

4.1.- Pruebas de Transvase.- Como ya se había mencionado, estas pruebas tenían como objetivo determinar las condiciones más adecuadas para efectuar el transvase del hexafluoruro de uranio.

En sí, estas pruebas consistían en transvasar diferentes cantidades de hexafluoruro de uranio, bajo diferentes condiciones de operación. Para determinar la cantidad teórica transvasada de hexafluoruro de uranio se medía la presión que provocaba determinada cantidad de hexafluoruro de uranio, en un recipiente de volumen conocido y a una temperatura determinada. En base a lo expuesto en las propiedades físicas del UF_6 (1.4.1) en el sentido de que, a pesar del alto peso molecular del UF_6 , el comportamiento de este compuesto, en fase vapor, puede aproximarse al de un gas ideal. De modo que, la cantidad teórica transvasada de hexafluoruro de uranio puede calcularse utilizando la ley de los gases ideales, de la siguiente manera:

$$PV = nRT$$

Donde : V = Volumen de la bureta = 9.338 litros .
 R = Constante de los Gases = $0.082 \text{ atm l } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
 T = Temperatura
 P = Presión en la Bureta de Gases .

Si $P = 1 \text{ mbar} = 0.80672 \text{ mm de Hg} = 1.06147 \times 10^{-3} \text{ atmósferas}$.

$$n = \frac{P V}{R T} = \frac{1.06147 \times 10^{-3} \times 9.336}{0.082 \times 293} = 4.125 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n = \frac{\text{Masa}}{\text{P.M. UF}_6} = \frac{\text{Masa}}{352} = 4.125 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Masa} = (4.125 \times 10^{-4} \text{ gmol}) (352 \text{ g/gmol}) = 0.14529 \text{ gramos} .$$

Esta cantidad representa el número de gramos que teóricamente se transvasan por cada mbar de presión que es registrado en la bureta de gases .

La cantidad de UF_6 , realmente transvasada fue determinada por el departamento de análisis químico del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares .

En la tabla # 12 se presentan, los resultados obtenidos durante las pruebas de transvase del hexafluoruro de uranio , bajo diferentes condiciones de operación . En dicha tabla se puede observar , que al dividir la columna que indica la cantidad promedio de UF_6 reportada por la cantidad transvasada teóricamente de UF_6 se obtiene la eficiencia o rendimiento del proceso , que en promedio es del 67 % , excepto en dos casos , que son :

El ensayo # 2 .- En esta prueba se calentó el tanque de alimentación hasta una temperatura de 60°C , mientras que el resto de la cámara se mantuvo a una temperatura de 20°C . Esta diferencia de temperatura ocasionó probablemente la condensación , en la bureta de una porción del UF_6 transvasado aquí que la eficiencia en este ensayo sea el doble de lo normal. Para que no se presenten problemas de esta índole y dado que siempre se van a transvasar cantidades relativamente pequeñas de hexafluoruro de uranio , se recomienda realizar esta operación manteniendo todo el sistema a temperatura ambiente .

TABLA No. 12

PRUEBA DE TRANSVASE

No. DE ENSAYO	PRESION DE VAPOR DEL UF ₆ (AMBAR) (a)	LECTURA EN EL MANOMETRO DE LA BURETA DE GASES. (AMBAR) (b)	CANTIDAD DE UF ₆ TRANSVASADA TEORICAMENTE A CADA TUBO (g) (b)	CANTIDAD PROMEDIO DE UF ₆ REPORTADA g UF ₆ (c)	η	OBSERVACIONES
1°	95	8	1.16	0.77	0.66	TRANSVASE REALIZADO A TEMPERATURA AMBIENTE.
2°	100	8	1.08	1.44	1.33	A DIFERENCIA DEL ENSAYO ANTERIOR EL TANQUE SE - ALIMENTACION SE CALENTA A 30°C.
3°	100	16	2.32	1.57	0.67	T. R. a T. A
4°	100	16	2.14	1.08	0.50	SE OBSERVO QUE POR VACUOMETRO DE LA LINEA HABIA FUGA.
5°	110	6.5	0.94	0.6	0.63	T.R. a T. A.
6°	110	23	3.1	2.13	0.68	T. R. a T. A.
7°	100	34	4.58	3.17	0.69	T. R. a T. A

Ensayo # 4 .- El bajo rendimiento en esta prueba se debió a una fuga que se presentó en la conexión entre el vacuómetro y la línea , con ello se muestra la necesidad de realizar un adecuado acondicionamiento de la línea de transvase. El operador deberá asegurarse , perfectamente de que no halla fugas en el sistema .

La experiencia obtenida a través de las diferentes pruebas , muestran que el tiempo promedio para realizar un transvase en esta cámara , cuando el sistema esta perfectamente hermetico , es de 30 segundos ; si se emplea más tiempo para realizar esta operación , será señal inequívoca que hay fugas en el sistema , como consecuencia el material transvasado se contaminará con ácido fluorhídrico y fluoruro de uranilo , producto de la reacción del UF_6 transvasado con la humedad ambiental . Por otra parte , el tiempo que se requerirá para llevar a cabo el transvase será mayor (de 10 a 15 minutos), obviamente , se perderá una cantidad considerable de UF_6 con lo que se verá afectado el control sobre la cantidad de hexafluoruro de uranio realmente transvasado .

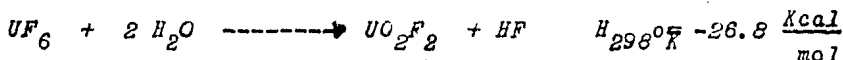
Para efectuar la operación de recolección del UF_6 se recomienda emplear como medio refrigerante nitrógeno líquido . En caso de no poder contar con este refrigerante se puede emplear una mezcla de alcohol - hielo seco , como sustituto; el cambio que habrá que hacer , cuando se emplee esta mezcla , es el de sumergir totalmente los cilindros donde se va a efectuar la condensación por lo menos 20 minutos antes de iniciar el proceso de recolección , esto se hace con el objeto de asegurarse , de que efectivamente todo el hexafluoruro de uranio que se transvase se condense .

Los cilindros de recolección unicamente se sumergiran totalmente cuando se emplee la mezcla de alcohol-hielo seco, no se recomienda hacerlo cuando se utilice nitrógeno líquido debido a que con ello se puede causar la solidificación del UF_6 en la parte superior del cilindro ya que con ello se dificulta

ría el proceso de recolección , además de que no se podría - aprovechar al máximo la capacidad del cilindro . Por lo que se recomienda para este caso sumergir los cilindros paulatinamente en el nitrógeno líquido .

4.2. .- Operaciones de Hidrólisis y Secado de las muestras .-

El hexafluoruro de Uranio es una sustancia muy reactiva , reacciona espontáneamente con el agua, según:



El fluoruro de uranio (UO_2F_2) es un compuesto soluble en agua , cuya solubilidad depende de la concentración del ácido fluorhídrico y de la temperatura , según se vio en las tablas 8 y 11 .

Al realizar las hidrólisis de las muestras , no se presentó dificultad alguna ya que se trata de una operación sencilla esto no quiere decir , que no halla que tomar las debidas precauciones . Hay que recordar , que además del UO_2F_2 , se obtiene ácido fluorhídrico , el cual se desprende en forma de vapores densos de color blanco; , por lo que esta operación deberá realizarse siempre en la campana extractora con la ayuda de todo aquel equipo necesario en el manejo de elementos altamente corrosivos como es el caso del ácido fluorhídrico .

Con la solución de fluoruro de uranio se realizaron diferentes pruebas con el fin de precisar las condiciones optimas de sacado de las muestras así obtenidas . En estas pruebas se emplearon dos medios de calefacción diferentes , que fueron :

a).- Lámparas de luz infrarroja.- Cuando se realizarón -- pruebas de secado empleando este medio de calentamiento, se pudo observar que el calor generado por estas lámparas no era homogéneo; en el sentido de que en las muestras empleadas se pre

sentaban zonas con una marcada descomposición(como ya se habia mencionado anteriormente ,una señal inequivoca de la descomposición del UO_2F_2 es el cambio de coloración en la muestra) - mientras que otras zonas de la misma muestra presentaban restos de agua . Por otra parte no se tenía control alguno sobre la temperatura de secado; de aqui que el uso de este medio sea poco recomendable .

b).- Estufa .- El empleo de este medio presenta claras - ventajas , las principales son: Se tiene mayor control sobre la temperatura de secado y el calor generado es más homogéneo eliminando con ello la formación de posibles zonas de descomposición .

De acuerdo a la literatura , el fluoruro de uranilo aparentemente no presenta descomposición alguna abajo de los 300 °C ; para efectuar el secado de las muestras se escogio , después de varios ensayos, el rango de temperatura que va de 120 -130 °C permitiendo el secado de la muestra a una velocidad relativamente lenta lo cual permite obtener un sólido pulverulento de fácil manejo , además de estar muy lejos de la temperatura de descomposición .

Debido al alto interés tecnológico del hexafluoruro de uranio , sus propiedades físicas y químicas han sido ampliamente estudiadas. No así las de algunos compuestos , como el fluoruro de uranilo o bien el nitrato de uranilo; sustancias que - presentan escasos estudios y los resultados de estos tienen - generalmente una difusión restringida y cuando son publicados se hace con un notable retraso .

Por ello parece de interés y utilidad presentar un espectro de infrarrojo del fluoruro de uranilo obtenido después del secado (fig. # 4) . Lamentablemente , dada la escasez de información acerca de este compuesto , no fue posible corroborar este espectro con algún otro que se pudiera presentar en la literatura . Cabe mencionar que de este compuesto se obtuvo el U_3O_8

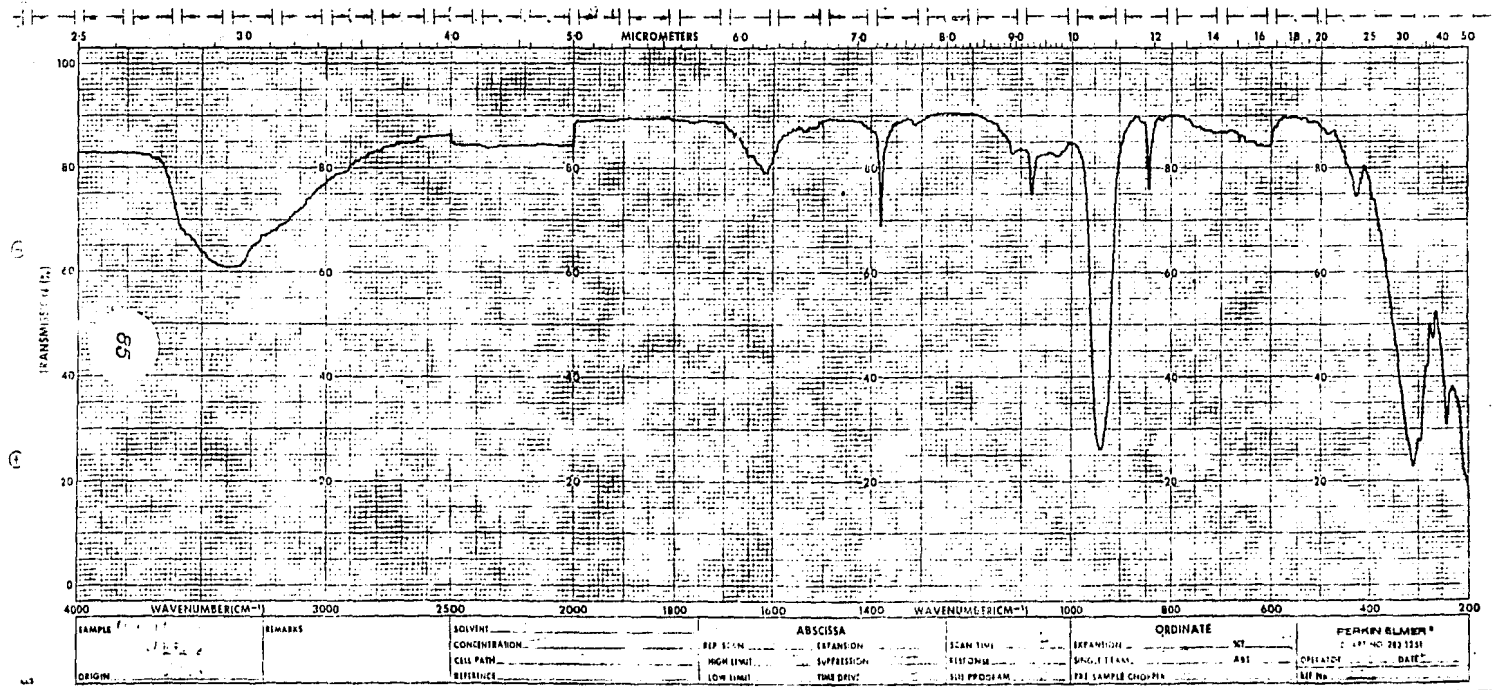


Figura # 4 .- Espectro Infrarrojo del Fluoruro de Uranilo (UO₂F₂) .

el cual fué plenamente identificado .

4.3 .- Pruebas de Calcinación .-

Las pruebas de calcinación , se realizaron según el compuesto químico del cual se partía , por ello esta sección se dividió en pruebas de calcinación del fluoruro de uranilo y -- pruebas de calcinación del nitrato de uranilo .

4.3.1 .- Pruebas de Calcinación del Fluoruro de Uranilo .-

El objetivo de este trabajo es la obtención del Nitrato de Uranilo con una baja concentración de fluoruros ; para ello se propusieron dos procesos , el primero de ellos , consiste en la calcinación directa del UO_2F_2 , obtenido por el secado de la solución de hidrólisis , en una mufla a $900^{\circ}C$ empleando un crisol de platino . Esta sección muestra los resultados obtenidos al realizar tal proceso .

En la tabla # 13 se muestra la influencia que ejerce el tiempo de calcinación sobre la concentración final de fluoruros . Se puede observar que entre más largo sea el periodo de calcinación menor será la concentración de fluoruros presentes en el producto obtenido .

No es conveniente , cuando se utiliza una temperatura de calcinación de $900^{\circ}C$, emplear tiempos superiores a las dos horas ; debido a que , cuando se rebasa este límite se corre el riesgo de que la muestra se sinterice (soldar o conglomerar - metales pulverulentos sin alcanzar la temperatura de fusión)- con lo que , posteriormente se complica la operación de disolución , a tal grado que hay que utilizar ácido nítrico concentrado hirviendo para lograr disolver completamente el producto obtenido en la calcinación .

Para poder realizar estas pruebas es obligatorio el uso de un crisol de platino, de acuerdo con datos encontrados en la bibliografía (50) , el uso de un crisol de porcelana trae como consecuencia la contaminación del producto con fluorocarbonos

TABLA No. 13

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALCINACION SOBRE LA CONCENTRACION FINAL DE FLUORUROS

MATERIA PRIMA.	CANTIDAD DE MATERIA PRIMA. (g)	PRODUCTO OBTENIDO	CANTIDAD DE PRODUCTO EMPLEADO PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DEL FLUORURO. (g)	TIEMPO DE SECADO (hr)	TEMPERATURA DE SECADO ° C	TIEMPO DE CALCINACION (hr)	TEMPERATURA DE CALCINACION ° C	CONCENTRACION DE FLUORUROS		(-F) CON RESPECTO AL PRODUCTO EMPLEADO PARA SU DETERMINACION EN PPM
								Mv	PPM	
UO ₂ F ₂	0.2031	U ₃ O ₈	0.0652	5	120-130	0.75	900	107	1.19	18.25
UO ₂ F ₂	0.2041	U ₃ O ₈	0.6018	6	120-130	1.50	900	112	0.652	10.55
UO ₂ F ₂	0.2047	U ₃ O ₈	0.0604	6	120-130	2.00	900	119	0.38	6.29

23

compuestos difíciles de manejar , debido a que son explosivos .

La calcinación del fluoruro de uranilo , utilizando estas condiciones , produce el U_3O_8 de acuerdo con lo expuesto en el apartado 1.4.4 . Sin embargo para confirmar la presencia de este compuesto se procedió a tomar una muestra del producto - obtenido y enviarla al Instituto de Química , para que se analizará por espectroscopía infrarroja (fig. # 5) . Al ser cotejados los espectros proporcionados por este Instituto con los reportados por el Sadtler Research Laboratories , Inc. ; se pudo observar que el espectro del producto obtenido correspondía con el espectro reportado , confirmando de esta manera la presencia del U_3O_8 . No obstante, se pudo realizar , gracias - al Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del Instituto de Materiales , un espectro de rayos x (fig. # 6) , de la misma muestra , reafirmando la existencia del U_3O_8 , al comparar los datos obtenidos con los reportados en la bibliografía (69) .

4.3.2 .- Calcinación del Nitrato de Uranilo .-

El segundo proceso, propuesto y ensayado , de este trabajo consiste en la obtención del Nitrato de Uranilo , mediante la reacción entre el fluoruro de uranilo y el ácido nítrico , -- llevándose posteriormente a sequedad la solució. así obtenida.

Los análisis por espectrometría infrarroja , muestran que se obtuvo el nitrato de uranilo (fig. # 7) ; sin embargo, al realizar los análisis para determinar la concentración de fluoruros en dicho producto , se obtuvo que su contenido sobrepasaba por mucho (ver tabla # 14) los límites propuestos por las normas canadienses (el máximo permisible es de 150 ppm) .

Para disminuir la concentración de fluoruros de este nitrato de uranilo se procedió a calcinarlo a $350^{\circ}C$. A esta temperatura , se descompone el nitrato de uranilo a UO_3 (68) de acuerdo a la siguiente reacción :

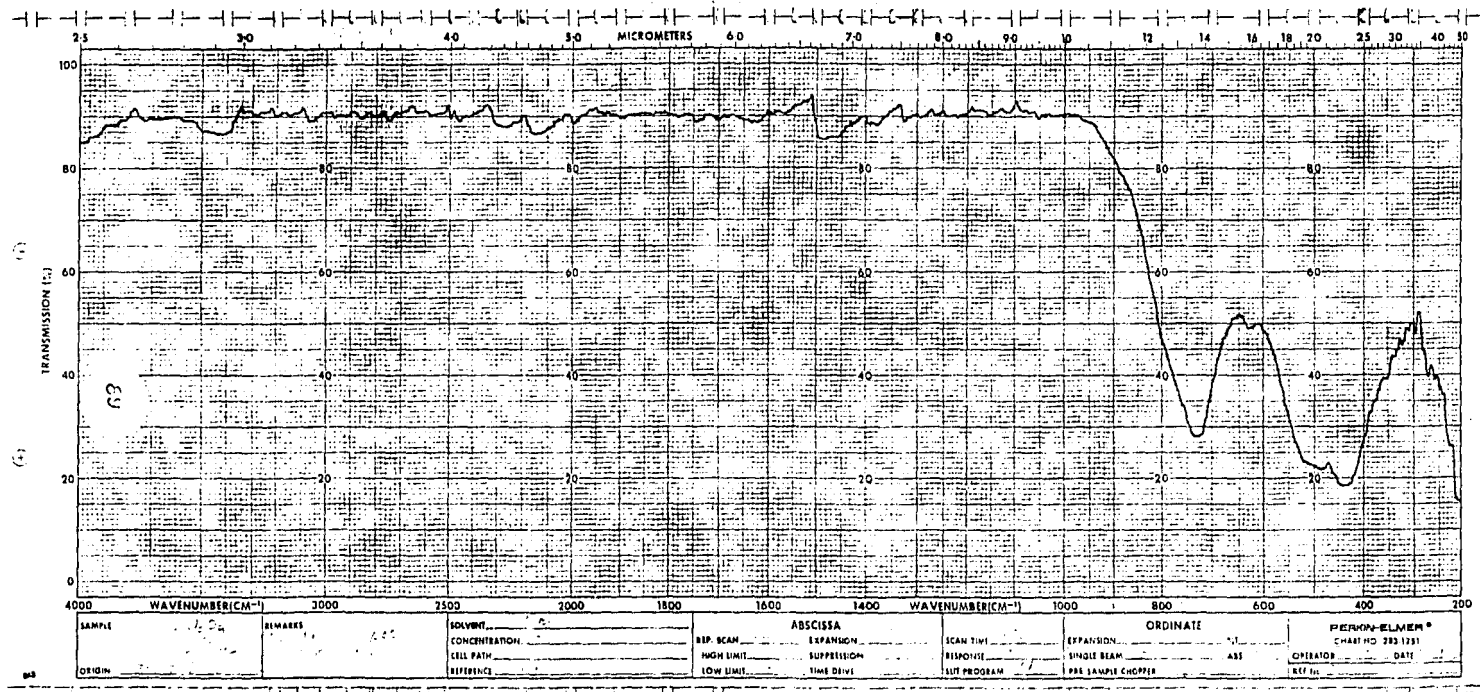


Figura # 5 .- Espectro Infrarrojo del U_3O_8 (Temperatura : 900C ; Tiempo 3/4 de Hora.) .



GRATING SPECTRA

INORGANICS

© 1967

Y 843 K

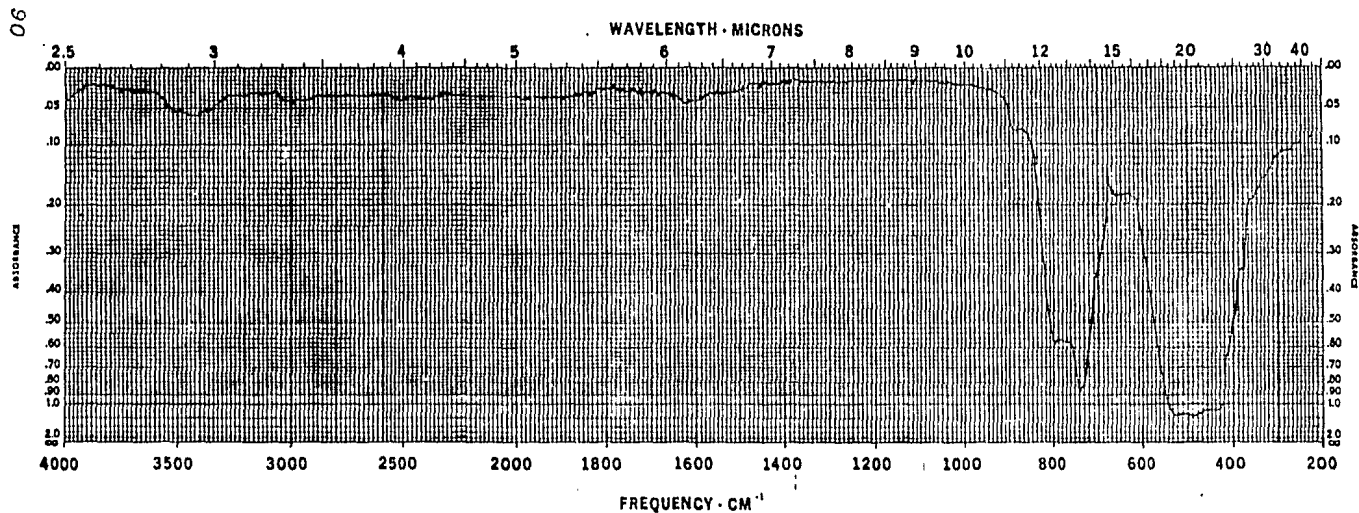
URANIUM (IV,VI) OXIDE

Mol. Form. O_8U_3

Mol. Wt. 842.08

Source: The S. W. Shattuck Chemical Co.,
Denver, Colorado

Method: KBr Wafer



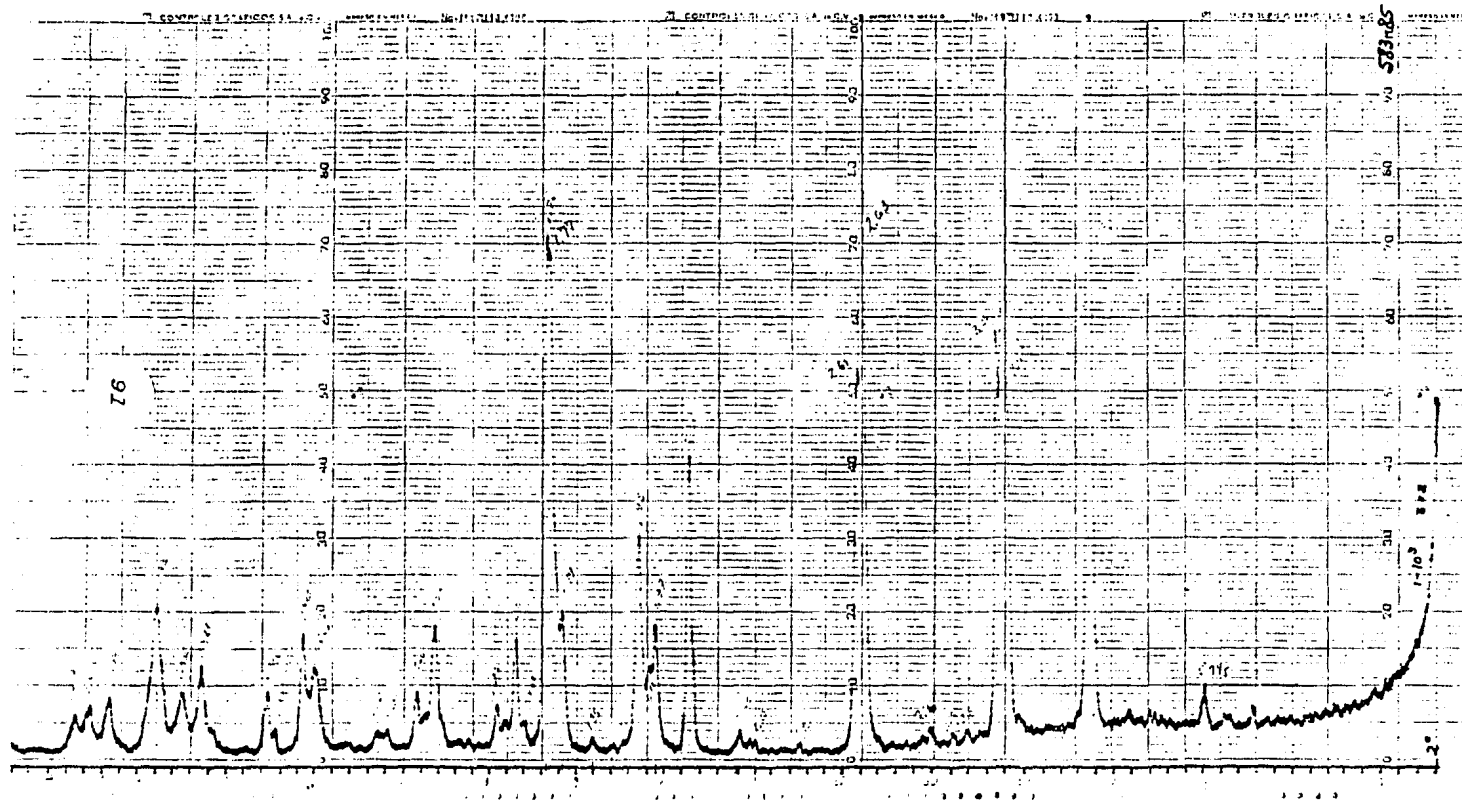


Figura # 6 .- Rayos -X del U_3O_8 (Temperatura : 900°C ; Tiempo 3/4 de Hora.).

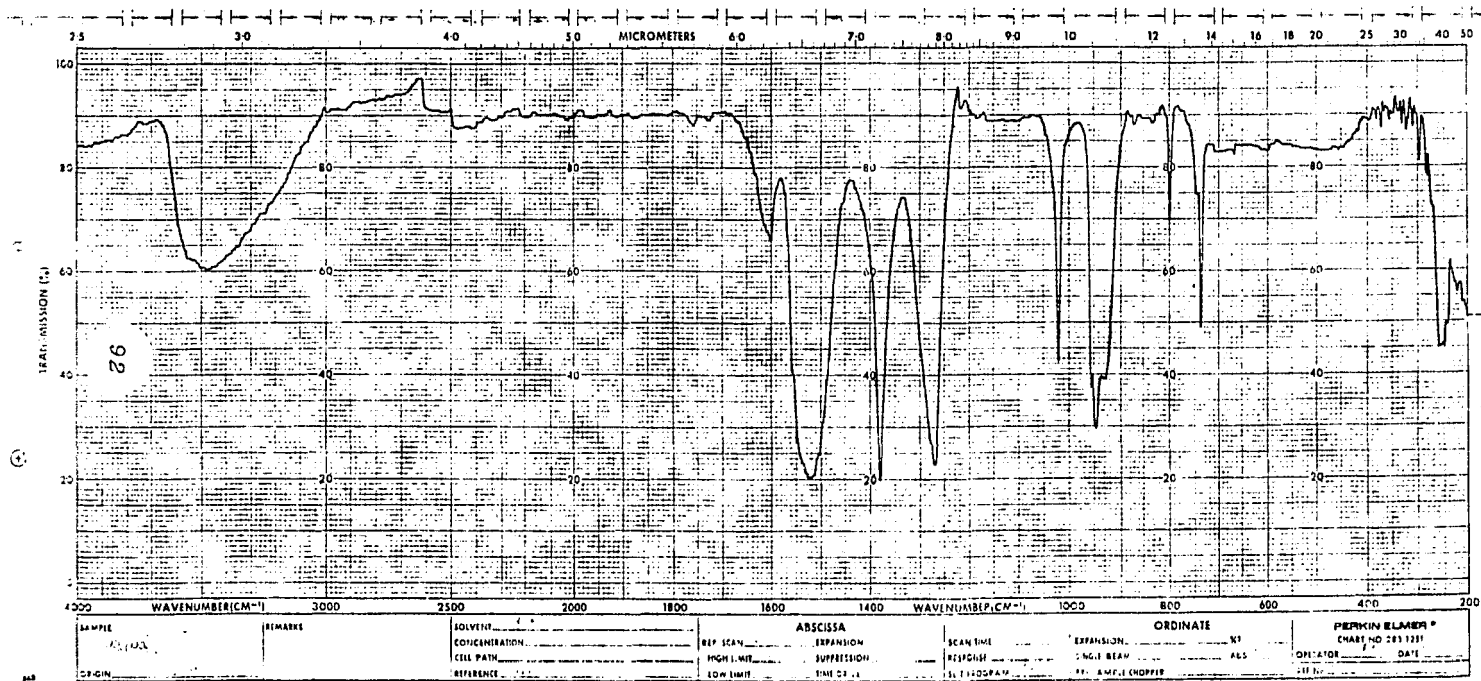


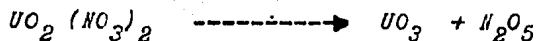
Figura # 7. Espectro de Infrarrojo del Nitrato de Uranilo ($UO_2(NO_3)_2$).

TABLA No. 14

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE HNO₃ SOBRE LA CONCENTRACION DE
FLUORUROS EN EL NITRATO DE URANILO INTERMEDIO

MATERIA PRIMA	CANTIDAD DE MATERIA PRIMA (g)	PRODUCTO OBTENIDO	CANTIDAD DE PRODUCTO EMPLEADO - PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE FLUORUROS (g)	TIEMPO DE SECADO (Hr)	TEMPERATURA DE SECADO (°C)	CONCENTRACION DEL HNO ₃ UTILIZADO EN LA DISOLUCION DE LA MUESTRA. (N)	CONCENTRACION DE FLUORUROS		(-F) CON RESPECTO A LA CANTIDAD DE PRODUCTO EMPLEADO PARA SU DETERMINACION EN PPM
							Mv	PPM	
UO ₂ F ₂	0.2055	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.0354	6	120-130	1	18	70.8	2000
UO ₂ F ₂	0.2060	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.0355	6	120-130	3	29	44.66	1258
UO ₂ F ₂	0.2055	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.0357	6	120-130	5	39	25.11	703
UO ₂ F ₂	0.2858	UO ₂ (NO ₃) ₂	0.0353	6	120-130	8	57	10.71	303

66



Se realizaron , varias pruebas para determinar la influencia que ejerce el tiempo de calcinación sobre la concentración de fluoruros , los resultados obtenidos se muestran en la tabla # 15 , en ella se pueden observar , que entre más tiempo se emplee para calcinar la muestra , menor será la concentración de fluoruros . Por ejemplo , cuando se empleó una temperatura de 350 °C y un tiempo de 10 horas , la concentración de fluoruros en el producto fué de 47.4 ppm ; empleando 12 horas se obtuvo una concentración de 23.52 ppm , es decir un abatimiento de concentración del orden del 50 % .

Por otra parte , se realizó una prueba en la que se aumento la temperatura de calcinación a 500°C ; con el objeto de disminuir el tiempo a 6 horas . Como se puede observar en la tabla # 15 , el resultado no fué el que se esperaba , dado que la concentración de esta prueba es la mayor que se presenta en esta tabla . Por lo que se recomienda utilizar una temperatura de 350 °C y tiempo de 12 horas .

Para obtener el producto final ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) se procedió a la disolución del UO_3 en ácido nítrico diluido . Como la información obtenida en la bibliografía no menciona la concentración idónea de ácido nítrico , para realizar la reconversión del UO_3 a nitrato de uranilo por disolución con ácido nítrico , se procedió a determinar la influencia que ejerce la concentración del ácido nítrico sobre el contenido de fluoruros de este nitrato de uranilo . Los resultados obtenidos en estas pruebas se muestran en la tabla # 14 . En ella se puede observar que al aumentar la concentración del ácido nítrico , se abate considerablemente la concentración de fluoruros en el nitrato de uranilo . Como ya se había mencionado , esto se debe a que en las soluciones acidas, con un pH inferior a 5 , el hidrógeno acompleja a una porción de fluoruros de la solución, formando -

TABLA No. 15

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALCINACION SOBRE LA CONCENTRACION DE FLUORUROS

MATERIA PRIMA	CANTIDAD DE MATERIA PRIMA (g)	PRODUCTO OBTENIDO	CANTIDAD DE PRODUCTO EMPLEADO PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE FLUORUROS. (g)	TIEMPO DE SECADO (hr)	TEMPERATURA DE SECADO (°C)	TIEMPO DE CALCINACION (Hr)	TEMPERATURA DE CALCINACION (°C)	CONCENTRACION DE FLUORUROS		CONCENTRACION DE F CON RESPECTO A LA CANTIDAD DE PRODUCTO EMPLEADO PARA SU DETERMINACION (PPM)
								Mv	PPM.	
$UO_2(NO_3)_2$	0.2020	UO_3	0.0646	6	120-130	8	500	73	4.64	71.82
$UO_2(NO_3)_2$	0.1368	UO_3	0.0656	6	120-130	10	350	82	3.11	47.40
$UO_2(NO_3)_2$	0.2022	UO_3	0.0646	6	120-130	12	350	98	1.52	23.52

ácido fluorhídrico no disociado , el cual es eliminado cuando se realiza el secado final de la muestra .

Sin embargo, en la práctica no se pueden utilizar concentraciones muy altas de ácido nítrico debido a que , no se puede obtener, posteriormente , un pH adecuado para determinar el contenido de fluoruros . Hay que recordar que la relación entre la cantidad de muestra y la cantidad de TISAB IV a emplear -- esta previamente determinada . Por lo que se optó por una concentración de 4 N con lo cual se asegura la determinación de la concentración de fluoruros , sin que haya problemas adicionales , causados por el ajuste del pH de la solución .

Utilizando este método , no se alcanzaron concentraciones tan bajas como las presentadas en la tabla # 13 , en donde se muestran los resultados obtenidos mediante la calcinación directa del UO_2F_2 .

4.4.- Conclusiones .-

Los resultados obtenidos , durante los experimentos realizados en el Laboratorio de Química de Materiales del Centro de Instrumentos de la UNAM; así como los análisis efectuados y en base a la concentración de Fluoruros residuales en el producto final permiten afirmar, que el mejor proceso para obtener Nitrato de Uranilo con un bajo contenido de fluoruros es, aquel en el que se efectúa la calcinación directa del Fluoruro de Uranilo a, una temperatura de 900 °C durante 90 minutos , obteniéndose el óxido U_3O_8 . Para efectuar la reconversión a Nitrato de Uranilo se disuelve el U_3O_8 en ácido nítrico concentrado, obteniéndose una solución amarilla de Nitrato de Uranilo , la cual es pulverizada a una temperatura de 120-130 °C en una estufa , durante 3 - horas .

El producto obtenido, mediante este proceso, permite determinar la composición isotópica del Uranio por Espectroscopía de Masas de Ionización Térmica . Como ya se había mencionado, no existe por el momento en la Universidad un espectrometro de masas capaz de realizar el análisis isotópico del Uranio , directamente como Hexafluoruro de Uranio en fase gaseosa , por lo que se requiere el manejo de muestras sólidas .

La determinación de la Composición Isotópica del Uranio es una de las etapas de un proyecto conjunto, entre el Instituto de Física y el Centro de Instrumentos , para el montaje de una planta experimental de Enriquecimiento Isotópico del Uranio , por el Método de Ultracentrifugación .

En su totalidad , la tecnología sobre plantas nucleoelectricas se ha generado en otros países ; en México , existe la necesidad de información especializada para evaluar los criterios a seguir sobre : Selección , diseño , construcción y especificación , que permita generar una teoría acorde con las necesidades y recursos de la Industria Nacional .

Considero que la información presentada cumple con los objetivos planteados en el sentido de basar el desarrollo del Sector

Energético , en nuestros propios recursos , reforzando la soberanía nacional , con autodeterminación y avance tecnológico .

Para poder verdaderamente absorber la tecnología de plantas nucleoelectricas que tienen un alto grado de complejidad , se requiere de una muy buena infraestructura de conocimientos que sepa identificar los problemas clave y que pueda negociar los puntos importantes para la transferencia de tecnología . De otra forma , la transferencia resultaría estéril. En este sentido se requiere que exista un grupo de personas trabajando en el problema tecnológico de los aparatos y combustibles nucleares, pues un grupo de personas que sean ajenos a estos problemas específicos , por más capacidad y conocimientos científicos que posean, no podrían identificar los puntos sensibles de la transferencia . Es decir , que para que el proceso de asimilación tecnológica tenga éxito , se requiere de una infraestructura de Recursos Humanos ya familiarizada con las tecnologías a transferir.

La realización exitosa de las diversas etapas de este proyecto , darían a México una capacidad tecnológica que se iniciaría con la autodeterminación , pero que permitiría avanzar rápidamente en la integración de una industria nuclear nacional.

A largo plazo , el desarrollo tecnologico nuclear ofrece posibilidades de desarrollo para resolver otros problemas nacionales que serán muy agudos en el próximo siglo , como son el problema del agua y el problema energético .

Por todo ello , el costo de este proyecto debe considerarse como una inversión del país , reductible al mediano y largo plazo , con dividendos que serán de enorme magnitud comparados con la inversión .

A P E N D I C E A .

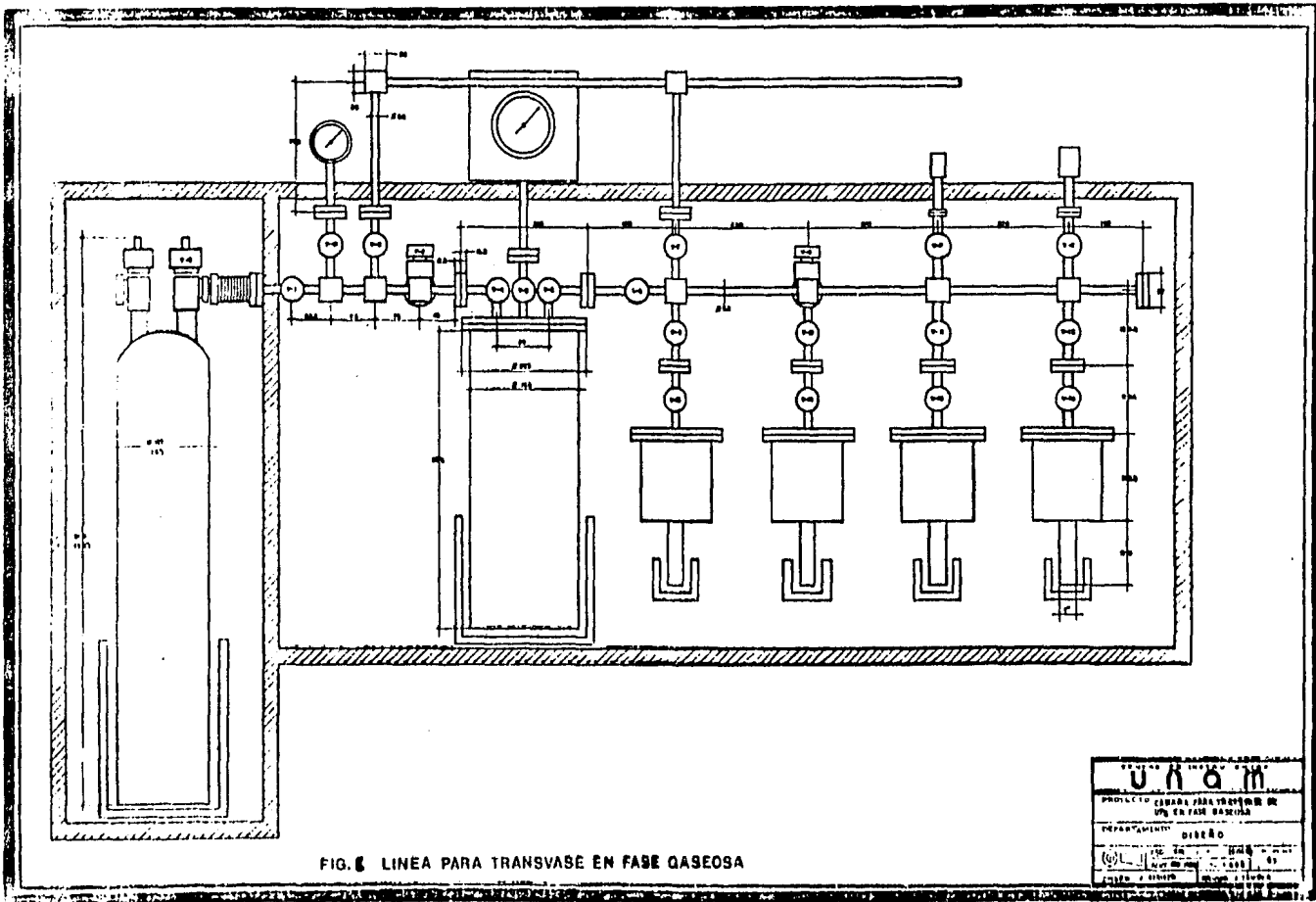


FIG. 6 LINEA PARA TRANSVASE EN FASE GASEOSA

U R O M	
PROYECTO CASERA PARA TRANSFERENCIA DE FASE GASEOSA	
DEPARTAMENTO	DISEÑO
FECHA	1954
PROYECTO	100
PLANOS	1

A P E N D I C E B

MANUAL DE OPERACION PARA LA CÁMARA DE TRANSVASE DEL HEXAFLUORURO DE URANIO .

Preparación del Equipo .-

1.- Si la Cámara de transvase , no ha sido utilizada durante un periodo largo de tiempo , habrá que realizar una revisión completa de la línea de distribución , válvulas , sistema de vacío , tanque contenedor , así como todas las conexiones en general .

2.- Llenar la trampa fría , con Nitrógeno líquido , por lo menos 30 minutos antes de comenzar a hacer el vacío en la línea .

3.- Conectar la bomba de vacío , por lo menos 20 minutos, antes de comenzar la operación .

4.- Instalar los cilindros de hidrólisis , con sus sellos de Aluminio a sus correspondientes bridas .

5.- Cerrar todas las válvulas de la Cámara .

Hermeticidad .-

6.- Para hacer vacío en el sistema , abrir las válvulas TF-2 ; TQ-1 y TQ-2 .

7.- Abrir V-3 ; V-2 y V-1 , esperar hasta que la aguja del vacuometro se encuentre por debajo de 1 mbar .

8.- Cerrar V-3 , observar la aguja del vacuometro , si es está permanece inmovil se puede continuar con la operación de lo contrario , se abre de nuevo V-3 , se espera a que la aguja este por debajo de 1mbar . Se cierra V-2 , si aumenta la presión , habrá que revisar las conexiones del vacuometro . De no suceder lo anterior , habrá que chequear que este bien cerrada V-1 ; V-0 y que se encuentre bien colocada la brida .

9.- Se abre V-5 , con lo cual se hace vacío en el tramo

de la línea comprendida entre V-5 y la brida ciega .

10.- Se abren V-8 y V-7 , esperar hasta que la aguja del vacuómetro se encuentre por debajo de 1 mbar .

11.- Se cierra V-9 , se esperan cinco minutos y se observa la aguja del vacuómetro , si esta permanece inmóvil , se -- continua con la operación . De lo contrario , abrir de nuevo V-9 , esperar a que la aguja , se encuentre por debajo de 1 mbar , cerrar V-7 , si aumenta la presión será indicio de que hay fugas en las conexiones del vacuómetro , en caso contrario la falla se encontraría en en la brida que una al cilindro - de hidrólicis con el sistema .

12.- Puntiendo abiertas las válvulas V-7 , V-9 y V-10 , se hace vacío hasta que la aguja se encuentre por debajo de 1 mbar.

13.- Se cierra V-9 , hay que esperar cinco minutos , para observar si hay un cambio en la presión , de ser así habrá que apretar un poco más la brida . De lo contrario se continua - con la operación . Cerrar V-10 .

14.- Se abren V-9 y V-11 , esperando el tiempo suficiente para que la aguja del vacuómetro se encuentre por debajo de 1 mbar .

15.- Se cierran V-9 y V-11 , se observa la aguja del vacuómetro , si está permanece inmóvil por espacio de cinco minutos se continua con la operación . De lo contrario la fuga se hallaría en la brida . Apretando la brida , tal vez desaparezca la falla , de no ser así se cambiará el sello de aluminio .

16.- Se abre V-12 , se espera el tiempo necesario y se observa la aguja del vacuómetro , si esta permanece inmóvil - se continua con la operación . De lo contrario , habrá que revisar la brida como en el paso anterior .

17.- Con las válvulas V-3 , V-4 , V-5 , V-9 y V-D ; se hace vacío en la bureta de gases , hasta que la aguja del vacuómetro se encuentre por debajo de 1 mbar .

18.- Cerrar V-D y observar la aguja del vacuómetro , si - aumenta la presión habrá que revisar las conexiones del vacuómetro . De lo contrario , se continua con la operación .

Medida de la Presión de Vapor del Hexafluoruro de Uranio .-

19.- Una vez hecho vacío en toda la línea y que no halla fugas se procede a cerrar todas las válvulas .

20.- Se abran las válvulas V-1 y V-2 , la aguja del vacuometro debe localizarse por debajo de 1 mbar .

21.- Para medir la presión de vapor del UF_6 , basta solamente abrir la válvula V-0 y anotar la lectura que se registra en el vacuometro .

22.- La presión de vapor del UF_6 a una temperatura de $20^{\circ}C$ es de aproximadamente 67 mbar . Si la presión que se registra en el vacuometro no va más allá de ± 5 mbars , se puede continuar con la operación ; de no ser así habrá que realizar la operación de purificación del UF_6 .

23.- Cerrar V-0 y abrir lentamente V-3 , hasta que la lectura en el vacuometro sea menor a 1 mbar .

24.- Cerrar V-3 y abrir la valvula de alimentación de Nitrógeno (V-M) , presurizar la línea hasta 800 mbars aproximadamente . Cerrar V-M y abrir V-3 hasta que la aguja en el vacuometro tenga una lectura inferior a 1 mbar . Repetir esta operación una vez más .

25.- Cerrar V-3 , abrir V-4 y V-0 , de tal manera que el flujo de UF_6 se controle con la válvula V-1 .

26.- Cerrar V-1 cuando se halla alcanzado la presión deseada , V-4 y V-0 .

27.- Enfriar con Nitrógeno líquido los cilindros 1,2,3 y 4 , por espacio de veinte minutos .

28.- Abrir V-8 y V-5 , con lo que empezará a disminuir la presión en la bureta de gases , se puede observar con la aguja del vacuometro (debe estar la válvula V-D abierta) , la cual deberá al final marcar una lectura menor a 1 mbar .

29.- Cerrar V-8 y V-5 , repetir los pasos 25 y 26 .

30.- Abrir V-10 y V-5 y se repite la operación efectuada en el paso # 28 (estos pasos son similares para los recipientes

tes 3 y 4) .

31.- Hecho el transvase , con la válvula V-0 cerrada , se abre la válvula V-M presurizando la línea hasta aproximadamente 800 mbars . Cerrar V-M , abrir V-3 y V-9 hasta conseguir una lectura en el vacuometro inferior a 1 mbar ; se cierran V-3 y V-9 , se abre la válvula V-M , presurizando hasta cerca de 800 mbars , se cierran las válvulas V-8 , V-10 , V-11 y V-12 ; Cerrar V-M y abrir V-3 hasta que la lectura en el vacuometro sea menor a 1 mbar . Se cierra V-3 y se abre de nuevo V-M presurizando hasta 800 mbars aproximadamente (presión con la que se deja al equipo) .

Hidrólisis del Hexafluoruro de Uranio .-

32.- Antes de efectuar la hidrólisis , es necesario contar con el siguiente equipo :

- | | |
|--|----------------------------------|
| a).- Bata. | b).- Mascarilla. |
| c).- Guantes de Asbesto. | d).- Vasos de Precipitados . |
| e).- Pinzas . | f).- Recipientes de Polietileno. |
| g).- Piseta . | h).- Hilo de Teflón . |
| i).- Barra de Teflón . | j).- Tapones de Caucho . |
| k).- Llave Española 7/16". | |
| l).- Llave allen de 3/16 " . | |
| m).- Recipiente de Polietileno con una capacidad de 5 litros para colocar el material empleado . | |
| n).- Agua destilada . | |

33.- Se aflojan los tornillos de unión de la brida del recipiente # 1 , se asegura éste con el hilo de teflón , se quitan los tornillos y se sujeta con el guante de asbesto , se desprende de la brida y se coloca rápidamente un tapón de caucho .

34.- Sujutando el recipiente con una pinzas y asegurandolo con el hilo de teflón , se sumerge rápidamente en el recipiente donde se va efectuar la hidrólisis .

35.- Antes de quitar el tapón debe asegurarse que la boca del cilindro NO este dirigido a ninguno de los operarios . Debido a que en ocasiones se forman burbujas de aire que al reaccionar el Hexafluoruro de Uranio con el agua , se rompen y -- pueden causar un derramamiento violento .

36.- El tapón de caucho es retirado lentamente , se saca el cilindro de acero inoxidable del agua y se enjuaga perfectamente ; asegurandose , de que todo el UF_6 halla reaccionado.

37.- Esta operación se repite de igual manera , para todos los cilindros de acero inoxidable , que se hallan colocado .

38.- El producto de Hidrólisis se tapa adecuadamente, se etiqueta y posteriormente se someterá a diferentes análisis .

39.- Una vez retirado, el recipiente de acero inoxidable, se coloca un vaso de precipitados con agua destilada , en las bridas , con el objeto de que todo el UF_6 que pudierá haberse - solidificado durante el enfriamiento en la válvula reaccione .

Limpieza del Equipo .-

40.- El material que halla sido empleado , deberá someterse primero, a un lavado de tipo alcalino para lo cual se emplea un detergente alcalino comercial llamado Alkon , (con una concentración de 50 g/l) una temperatura de lavado de 60-70 °C y con un tiempo de inmersión de diez minutos . Hecho este lavado la pieza se enjuaga abundantemente con agua de la llave y se somete a un lavado de tipo ácido ; para tal efecto , se sumerge en una solución (1:4) de un detergente comercial conocido con el nombre de TART , por espacio de 10 minutos . Al finalizar este lapso de tiempo , la pieza es retirada de la solución y es enjuagada con agua, en abundancia, de la llave e -- inmediatamente se enjuaga con agua destilada . Finalmente la pieza se seca con una corriente de aire .

41.- Los sellos de aluminio , deberán ser lavados con tetracloruro de Carbono (empleando el baño ultrasónico) , enjuagados con agua destilada y secados con una corriente de aire .

A P E N D I C E C

MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL MANEJO DEL HEXAFLUORURO DE URANIO .

Como ya se indicó, al hablar de su reactividad química, el Hexafluoruro de Uranio que es liberado al ambiente, se hidroliza rápidamente dando origen a unos humos densos, de color blanco, formados por partículas de UO_2F_2 y HF. El Fluoruro de Uranio es un sólido, con propiedades higroscópicas, toma del aire dos moléculas de agua, que incorpora como agua de cristalización y presenta una ligera tendencia a la agregación. Así se explica la formación de los humos de UO_2F_2 -HF con un tamaño de partícula promedio de 0.5 micras. Esto hace que el equipo de protección esté más orientado a evitar la inhalación e ingestión y el contacto de humos (entendiendo por humos: las nubes formadas por partículas con diámetros menores a 1 micra), que de un gas propiamente dicho. La hidrólisis es prácticamente total, encontrándose pequeñas cantidades sin descomponer tan solo a concentraciones mayores a los 20 mg/m^3 . La toxicidad del UF_6 será por tanto debida a la de sus productos de hidrólisis.

El peligro principal de los vapores de HF es su acción corrosiva aguda y rápida sobre los tejidos vivos especialmente la piel, los ojos y pulmones. Su presencia es detectable por el olfato a concentraciones del orden de $1-3 \text{ mg/m}^3$, la concentración llega a ser irritante a 15 mg/m^3 e inaguantable a 50 mg/m^3 . La concentración máxima permisible es de 2 mg/m^3 , es decir, alrededor del nivel detectable por el olfato.

El UO_2F_2 es un compuesto tóxico, bastante soluble en la sangre. Por las experiencias realizadas con animales se sabe que el UO_2F_2 inhalado no se deposita sino temporalmente en los pulmones, de donde es retirado rápidamente por la sangre concentrándose finalmente en los riñones que son los órganos

más afectados por su toxicidad, pudiendose originar un envenenamiento por uranio, si se llegará a dar una deposición excesiva.

Para determinar los riesgos de exposiciones excesivas, agudas y crónicas a los vapores de UF_6 , se han hecho experiencias con animales. De ellas se han deducido las concentraciones máximas permisibles para personal expuesto durante seis horas diarias, sobre la base de no ocurrencia de muertes, ni la aparición de daños aparentes en animales sometidos durante trescientos días por seis horas diarias, en atmósferas con concentraciones variables de UF_6 . Estos requisitos se cumplieron a una concentración de 50-75 microgramos de UF_6 por metro cúbico de aire.

La concentración detectable por el olfato de UF_6 , es claramente superior a la máxima permisible para el personal profesionalmente expuesto; por tanto la detección, por el olor de la presencia del UF_6 , o más correctamente del HF por él generado) es causa suficiente para la interrupción de labores, toma de medidas adicionales de protección, búsqueda y reparación de la fuga.

La situación potencialmente más peligrosa, es la aparición accidental de una fuga lo suficientemente importante, como que para la concentración de hexafluoruro en un espacio cerrado alcance rápidamente niveles peligrosos (concentraciones del orden de 1 g/m^3). Para evitar este riesgo se debe actuar sobre dos aspectos:

El Primero.- La revisión meticulosa de la línea antes de entrar en operación comprobando especialmente su hermeticidad, tanto a vacío como a presión, siempre a valores superiores a los de operación.

El Segundo.- El diseño de los equipos, debe contemplar las precauciones necesarias, para que si llegará a ocurrir, una de estas fugas, no ocurra en ambientes cerrados, ni tenga como resultado la sobreexposición de los operarios.

En la práctica esto significa que la línea de manejo debe estar situada en áreas con una ventilación adecuada, para disipar tan pronto como sea posible los numos originados. Por lo que se recomienda el uso de sistemas de ventilación continuos, con capacidad auxiliar para casos de emergencia y con salida conectada a torres de lavados de gases. Esta capacidad auxiliar de ventilación debe poder ser activada manualmente y también de manera automática por el sistema de alarma con que debe contar el área de trabajo para los casos en que se considere necesaria su evacuación.

Otras medidas recomendadas son, el interponer siempre que sea posible, una barrera de protección entre el equipo y los operadores, así como disponer de un sistema eficaz de enfriamiento del tanque de alimentación del Hexafluoruro de Uranio con lo que en un tiempo relativamente corto puede reducirse notablemente la emisión. Otra manera eficaz de reducir al mínimo los riesgos, es el trabajar a presiones de UF_6 menores a la de la atmósfera, con lo que en el caso de fuga sería el aire del exterior el que entraría a la línea y el problema quedaría reducido a la contaminación del equipo y del hexafluoruro de uranio; la limitación de este método, es que no siempre se puede operar en estas condiciones.

El equipo de protección básico para los operarios debe constar de vestimenta resistente a los vapores ácidos, guantes de neopreno y gafas de protección, así como mascarillas especiales para HF, equipadas además con filtros capaces de retener eficazmente partículas de 0.5 micras de diámetro.

Para casos de emergencia debe contarse también con equipos respiradores autónomos y de suministro de oxígeno con el fin de poder tener acceso a las áreas contaminadas no respirables, con un contenido de oxígeno menor al 19% o una concentración de contaminantes mayor al 2%, y de atender a un posible accidentado. El área de trabajo debe contar con regaderas y unidades para el lavado de ojos y cara situados estratégicamente.

El segundo a tener en cuenta al manejar el UF_6 es el de un posible escape insidioso en el área de trabajo que aumentará la concentración hasta niveles superiores al de la máxima permisible, demasiado bajos como para ocasionar intoxicaciones agudas pero sí suficientes para producir daños a largo plazo. Este riesgo se minimizará con un programa de revisiones periódicas de la hermeticidad de la línea, con sistemas de ventilación adecuados y sobre todo con un control sistemático del nivel de HF y de UF_2 en las áreas de trabajo.

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- *Química General* . Linus Pauling .
Ed. Aguilar España , 1977 Decima Edición .
- 2.- *Química Fundamental* . Donald H. Andrews & Richard J. Kokes.
Ed. Limusa México , 1974 Segunda Edición .
- 3.- *Química* . Gregory R. Choppin , Bernard Jaffe & Lee Summerlin . Ed. Publicaciones Cultural S.A. México , 1973 5ª ed.
- 4.- "Uranium Metallurgy " . Wilkinson , W.D.
Interscience Publishers New York , 1972 .
- 5.- *Los Elementos Transuránicos prolongación de la tabla periódica* . Seaborg , G.T.
Real Académica de Ciencias Madrid , 1970 .
- 6.- "The Chemistry of Uranium I .- Uranium and its Compounds II Uranium Solutions" . Barrera , R.
International Training Course of Uranium Analysis . O.I.B.A. J.E.N Madrid , 1970 .
- 7.- " Analytical Chemistry of Uranium. I .General information on Uranium. II . Chemico-analytical Properties of Uranium and its compounds " . Udal'tova , N.I. .Compiled by Palet P.N. , traducción inglesa Kaver , N Ann Arbor-Humphrey Science Publishers . Ann Arbor . Londres , 1970 .
- 8.- " Nouveau Traite de Chimie Minerale " . Tomo XV , " Uranium " Masson et cie , Paris , 1960 .
- 9.- "The Chemistry of the Actinide elements" .Chap. 5 . Katz J.J. and Seaborg , G.T. . John Wiley & Sons . London , Methuen , New York , 1957 .
- 10.- "Aplicaciones de la Fotorreducción a la determinación de cantidades de Uranio " .López Morales, F.J. Tesis Doctoral Universidad Complutense . Madrid , 1974 .
- 11.- "Metal Alkoxides and Dialkylamides" . Bradley , D.C. , *Avanc. Inorg. Chem. and Radchem.* Vol . 15 . Academic Press , N.Y. 1972 .

- 12.- "Aspectos Modernos de la Química Inorgánica". Emeleus , H. Traducción Española : Manuel Marín Ed. Barcelona , 1946 .
- 13.- "Uranium Technology" . Harrington, C.D. & Ruehle ,A.E.,U.S. Atomic Energy Com . D.Van Nostrand Inc. New York ,1959.
- 14.- "Solvent-Extraction Complexes of the Uranyl ion " . Borns , J.H. Inorg. Chem. 20 (11), 1981 .
- 15.- Report A-753 , July 1 , 1943. Kirshenbaum , I (SAW Columbia 8).
- 16.- Z. Anorg. Chem. , 72:63-84 . O. Ruff & A. Heinzelmann .
- 17.- Natl. Bur. Standards 2: F.G. Brickwedde ,H.J. Hoge & R.B. Scott , report A-607 .
- 18.- British 10 : Directorate of Tube Alloys (B) LRG-64 , Mar 13, 1944 .
- 19.- SAW Columbia 3: A.V. Grosse , report A-83 , June 25 , 1941.
- 20.- British 8: W.N. Haworth , report B-79 , June , 1942 .
- 21.- J. Chem. Phys. , 16:429 . F.G. Brickwedde ,H.J. Hoge , and R.B. Scott , 1948 .
- 22.- Natl. Bur. Standards 3: H.J. Hoge and M.T. Wechsler , report A-1591 , Dec. 18, 1943 .
- 23.- SAW Columbia 11: E.A. Long and N.R. Davidson , Quoted by W. F. Libby , report A-1228x , Aug. 29 1944 .
- 24.- SAW Columbia 9: R.H. Crist and B. Weinstock , report A-571 Apr. 10 , 1943.
- 25.- British 16: Arms , report B-36 , December , 1941 .
- 26.- British 17: F. Simon , report B-55 , March , 1942 .
- 27.- J. Chem. Phys. , 16:442 . J. Bigeleisen , M. Goepfert Layer, P.C. Stevenson and J. Turkevich .
- 28.- Cornell 1: J.L. Hoard and J.D. Stroupe , reports A-1242 , Mar. 1 , 1944 and A-1296 , June , 1944 .
- 29.- J. Chem. Phys. , 17:617 , H.J. and M.T. Wechsler .
- 30.- Montreal 1 : J. Hebert and A.G. Ladbock , report MC-43 , Mar. 13, 1944 .
- 31.- SAW Columbia 17: A.D. Kirshenbaum , report A-732 , June 10, 1943 .

- 32.- British 20: D.R. Llewellyn and Swaine , report B-100 , Sept. 1942 .
- 33.- British 21: D.R. Llewellyn and Swaine , report BR-427 , 1944; L.E.J. Roberts , report BR-468 , 1944 ; cited in report (A) M-2511 .
- 34.- British 24: L.E.J. Roberts, report BR-468 , July , 1944 .
- 35.- Dupont 2: D.X. Klein , reports A-1055 , June 3 , 1944 and A-1058 , Sept. 16 , 1944 .
- 36.- British 28 : Directorate of Tube Alloys , (B) LRG-22 , July, 1943 .
- 37.- M.P. Ames 1: I.B. Johns , A.D. Tenebaugh , B. Gladrow , K. Walsh, P. Chiotti , B. Ayres , F. Valslow, and R.W. Fisher, *The Reduction of Uranium Hexafluoride to Uranium Tetrafluoride, in National Nuclear series Division VIII, Volume 6 .*
- 38.- M.P. Ames 2: A.D. Tevebaugh , K. Walsa , and I.B. Johns , report CC-1245 , Jan . 8 , 1944 .
- 39.- M.F. Ames 3 : A.D. Tevebaugh , F. Vaslow, and R.W. Fisher , report CK-1516 , Mar. 10 , 1944 , p.6.
- 40.- M.F. Ames 4: E.M. Gladrow and P. Chiotti , report CK-1498 , May 10 , 1944 , p. 11 .
- 41.- "Corrosion de Metales por Gases Fluorados" . Q. José M. Sanger Blesa . *Reporte de Investigación , Centro de Instrumentos , UNAM, Febrero de 1982 .*
- 42.- "Manejo del Hexafluoruro de Uranio : Propiedades y Operaciones Básicas " . Q. José L. Sanger Blesa . *Reporte Técnico. Centro de Instrumentos . UNAM? Octubre , 1980 .*
- 43.- M.P. Chicago 1: H.S. Brown , C.F. Hill , and A.H. Jaffey , report CW-343 , Nov . 15 , 1942 .
- 44.- M.P. Chicago 2: S.Fried and N.R. Davidson , report M-1722, Nov . 14, 1944 .
- 45.- British 3 : report (B) LRG- 21 , June , 1943 .
- 46.- A. Von Unruh , Dissertation , University of Rostock , F. 37, 1909 .
- 47.- SAK Columbia 2: M.S. Katz , report CC-1744 , June 17 , 1944.

- 48.- *SAE Carbide and Carbon 1* : R. Kuntz , report A- 3255 , May 8 , 1945 .
- 49.- *British 2*: report BR- 442 , July 6 , 1944 .
- 50.- *CEW / TEC 2*: J.W. Gates , G.H. Clewett , L.J. Andrews , and H.A. Young , report CD-457 , Aug . 4 , 1944 .
- 51.- *M.P. Ames 5* : W.D. Cline , report CC-1983 , Dec. 9 , 1944 .
- 52.- "Generalidades de la Química del Uranio" . T. Batuecas Rodríguez . Curso Interregional sobre : Capacitación en el análisis de minerales y Concentrados de Uranio . Junta de Energía Nuclear . Madrid , España 1982 .
- 53.- C. Schultz - Sellack . *Z. Chem. (2)*-6-646-1870 .
- 54.- L.V. Coulter , K.S. Fitzer et W.K. Latimer . *J. Am. Chem. Soc.* 62-2845-51-1940 .
- 55.- Wilson , P.W. , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1972) 1241 .
- 56.- Vietzke , H., Plöger , F., Meyner , K., Pirk, H., *US Pat.* 3519403 (1970); *Br. Pat.* 120135C (1970) .
- 57.- Mathieu, V., *Trans. Am. Nucl. Soc.* 28 (1978) 327 .
- 58.- Assmann , H., Becker, L., *Trans. Am. Nucl. Soc.* 31 (1979) 147 .
- 59.- Eichler, R. Quaritsch, K., Katsch, W., Rausendorf, P., "A Process for the Preparation of Uranium Dioxide Particles by Deposition in a Fluidized Bed", *Nuclear Power and its fuel Cycle (Proc. Conf Slazburg, 1977) 2* , IAEA, Vienna (1977)557 .
- 60.- *United Nuclear Corp. (USA)*, *Br. Pat.* 1280665 (1972).
- 61.- Federer , J.I., Robinson, W.C., Patterson , F.H., *Nucl. Appl.* 6(1969) 296 .
- 62.- Royan , H., Heal, T.J., Littlechild, J.E., Raven, L., *Trans. Am. Nucl. Soc.* 20(1975) 611 .
- 63.- Patton , F.S., Googin, J.M., Griffith, W.L., *Enriched Uranium Processing* , Pergamon Press, Oxford (1963) .
- 64.- Beutner, R., Floeger, F., *US Pat.* 3935776(1976); *Br Pat.* 1356766 (1974) .
- 65.- Keith , N.G. & Ferris, F.D., *US Pat.* 3969477 (1976) .

- 66.- General Electric Corp. (USA), Br. Pat. 1356772(1971) .
- 67.- Packard , D.R., Marlowe, M.D.,US Pat. 3808145(1974) ; Br. Pat. 1365014 (1974) .
- 68.- V. Baran , " Conversion of Uranium Hexafluoride to Uranium Dioxide with minimum fluorine content". Atomic Energy Review 174 (1979) .