

18 DIC. 1959

P - 9.016

E 1673



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,
establecida en 69 rue de Varenne, Paris, Francia, por:

"PROCEDIMIENTO DE REDUCCION DEL PLUTONIO"

La presente invención, debida a los trabajos de Mr. Ri-
chard Wagner de la Societe des Manufactures des Glaces et Pro-
duits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, tiene por ob-
jeto un procedimiento de reducción del plutonio y su aplicación
5 a la separación del plutonio del uranio.

Es sabido que, para separar el plutonio del uranio y de
los productos de fisión que les acompañan, a partir de barras de
una pila atómica de uranio, se hacen intervenir las diferencias
de solubilidad, en disolventes selectivos, de los nitratos forma-
dos en el ataque de las barras por el ácido nítrico concentrado
10 e hirviente. Mientras que los nitratos de uranio con la valencia



VI y de plutonio con la valencia IV son solubles en el fosfato tributílico, utilizado por ejemplo como disolvente selectivo, los nitratos de los productos de fisión lo son muy poco en las mismas condiciones y pueden así ser eliminados en gran parte.

5 Para separar el plutonio del uranio, se utiliza el hecho de que el plutonio puede reducirse fácilmente a la valencia III y de que entonces su nitrato resulta muy poco soluble en el fosfato tributílico. Basta entonces extraerlo con agua para aislarlo.

10 Prácticamente, la extracción del nitrato de plutonio trivalente se realiza al tiempo de la reducción del nitrato del plutonio tetravalente, por la solución acuosa del reductor con la cual se pone en contacto la solución orgánica de los nitratos, quedando el nitrato de uranio en mayor parte en el disolvente orgánico.

15 Esta reducción puede realizarse mediante una solución acuosa de hidrazina o de hidroxilamina pero, en este caso, la velocidad de reacción es demasiado lenta para que pueda utilizarse industrialmente, a no ser en instalaciones voluminosas que permitan, por la cantidad de producto tratado, compensar el pequeño rendimiento horario de la reacción. Pero, entonces, por la naturaleza misma de los productos tratados se considera como peligroso, desde el punto de vista de la "criticalidad", reunir estos nitratos en masa importante.

25 Para trabajar industrialmente con instalaciones de volumen limitado, es pues necesario activar esta reducción, lo que se hace ordinariamente por adición de sal ferrosa, por ejemplo de sulfamato ferroso, que desempeña el papel de catalizador en esta reducción.

30 Se puede también efectuar esta reducción por el sulfato



ferroso sin otro reductor.

254292

Estos métodos de reducción permiten realizar bien la separación del plutonio y del uranio en condiciones aceptables pero, en cambio, presentan el inconveniente de que introducen hierro en el plutonio. Durante los tratamientos que siguen a la reducción, este hierro causa dificultades, particularmente durante la purificación, y provoca pérdidas en plutonio que es preferible evitar.

El procedimiento de reducción se caracteriza esencialmente porque, para reducir en medio ácido, los iones plutonio de la valencia IV a la valencia III, se utiliza como reductor el ácido ascórbico.

La aplicación de este procedimiento a la separación del plutonio del uranio se caracteriza porque se pone en contacto, en presencia de ácido nítrico libre, una solución orgánica de nitrato de uranilo y de nitrato de plutonio, y una solución acuosa de ácido ascórbico que, por reducción del plutonio, de la valencia IV a la III, le hace pasar de la fase orgánica a la fase acuosa.

Si el ácido ascórbico es, según se sabe, un reductor enérgico, resultaba sorprendente que su acción reductora sobre el plutonio con valencia IV pudiera ejercerse en presencia de un ácido oxidante tal como el ácido nítrico. Ahora bien, este último, incluso a concentraciones relativamente elevadas no es reducido en estas condiciones por el ácido ascórbico. Se comprueba que no se desprende ningún vapor nitroso, a diferencia de lo que se observa en condiciones idénticas con otros reductores, tales como la hidrazina.

Las cantidades de ácido ascórbico que hay que poner en contacto de las soluciones orgánicas de nitratos de plutonio y de uranilo para efectuar la reducción en buenas condiciones dependen de la concentración en nitrato de plutonio, de las can-

254292



5 tidades de sustancias oxidantes parásitas que hay frecuentemente presentes en el disolvente orgánico en el momento de la reducción y, por último, del contenido en ácido nítrico libre. El ácido ascórbico se comporta, frente al plutonio con valencia IV, como un reductor por lo menos tan enérgico como la mezcla de hidrazina y sulfamato ferroso y no presenta, como esta mezcla, el inconveniente de introducir hierro en la solución acuosa de extracción.

10 A título de ejemplo, para soluciones de nitratos de plutonio y de uranio en el fosfato tributílico que contengan de 120 a 130 gr./l. de uranio y algunos mg. hasta varios gramos de plutonio con una acidez libre de 6 a 12 gr./l. de ácido nítrico, se utilizan ventajosamente en el caso de una relación:

$$15 \quad \frac{\text{volumen de fase acuosa}}{\text{volumen de fase orgánica cargada}} = \frac{1}{5}$$

20 cantidades de ácido ascórbico en solución acuosa que son del orden de 10 moles por mol de plutonio tratado, para las concentraciones pequeñas en plutonio, tales como las que se obtienen por disolución de combustible nucleares irradiados, y solamente de 2 moles por mol de plutonio para las soluciones ya tratadas que han sufrido una concentración en plutonio y contienen entonces una cantidad menor de sustancias oxidantes parásitas.

25 Si la concentración en ácido nítrico es más elevada, las cantidades de ácido ascórbico a emplear deben aumentarse igualmente para compensar el curso más lento de la reacción de reducción de plutonio, que tiene tendencia a producirse por el efecto del aumento de la acidez de la solución orgánica.

30 Se describirá a continuación un ejemplo, dado a título no

254292



limitativo, de puesta en práctica del procedimiento de reducción del plutonio y su aplicación a la separación del plutonio del uranio, objeto de la invención.

5 Se parte de una solución orgánica, O, procedente de la extracción, con fosfato tributílico, de nitrato de uranilo y de nitrato de plutonio IV, a partir de una solución acuosa nítrica, A, que contenía estas sales mezcladas con las sales correspondientes de los productos de fisión del uranio.

10 Esta solución, O, que contiene 134 gr./l. de uranio y 12,5 mg./l. de plutonio, con una acidez libre de 4 a 6 gr./l. de ácido nítrico, se deja en contacto 5 minutos aproximadamente con una solución acuosa que contiene 0,310 gr./l. de ácido ascórbico siendo la relación

15
$$\frac{\text{volumen de fase acuosa}}{\text{volumen de fase orgánica cargada}} = 1/5;$$

se comprueba por medidas de recuento que el rendimiento, R, en plutonio que pasa a la fase acuosa con relación al plutonio inicial de la fase orgánica es entonces igual a 94,3 %.

20 Ensayos comparativos, manteniendo la relación volumétrica,

20
$$\frac{\text{fase acuosa}}{\text{fase orgánica cargada}} = 1/5,$$

se han realizado añadiendo en las mismas condiciones de contacto a la solución O:

25 a) una solución acuosa que contiene 8,2 gr./l. de hidrato de hidrazina,

b) una solución acuosa que contiene 8,7 gr./l. de hidrato de hidracina adicionada de 0,3 gr./l. de sulfamato ferroso.

30 Los rendimientos, R, en plutonio extraído son entonces res-

254292



pectivamente de 52% y 93%.

Se observará que el procedimiento b), que conduce sin embargo a un rendimiento bastante elevado, es mucho menos conveniente que el procedimiento de acuerdo con la invención, ya que introduce
5 hierro en el plutonio.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el día 23 de Diciembre de 1.958, bajo el número PV 782.473, acogese a los beneficios establecidos por el artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:
15

1º. - Procedimiento de reducción del plutonio de la valencia IV a la valencia III caracterizado esencialmente porque esta reducción se efectúa por medio del ácido ascórbico.

2º. - Procedimiento de reducción de acuerdo con la reivindicación 1, según el cual esta reducción se efectúa en medio nítrico.
20

3º. - Procedimiento de separación del plutonio y del uranio, en medio nítrico, caracterizado porque, estando el plutonio y el uranio en solución orgánica, respectivamente en estado de nitrato de plutonio IV y de nitrato de uranilo, con una relación uranio/plutonio del orden de 30 a 150.000, se hace pasar el plutonio en solución acuosa con valencia III por adición de una solución reductora de ácido ascórbico.
25

4º. - Procedimiento de separación del plutonio y del uranio de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque las cantidades de ácido ascórbico que intervienen son del orden de 1,5 a
30

254292



15 moles de ácido ascórbico por mol de nitrato de plutonio.

5º. - Procedimiento de reducción del plutonio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de seis hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 DIC. 1959

P. A.

AC=