

Este procedimiento es mucho mas simple que los procesos usuales de purificación final del plutonio de los productos de fisión.

El segundo objeto de este invento es presentar un método de preparación de uranio al estado puro; este procedimiento es tambien mas simple que los procesos corrientemente utilizados en la recuperación de uranio al estado puro a partir de productos que contengan dicho uranio.

El tercer objeto de este invento es presentar un proceso que permite obtener, por calcinación a alta temperatura, óxido puro de plutonio, de uranio o/y de torio, que pueden ser utilizados para preparar combustibles nucleares a base de PuO_2 , o UO_2 o/y ThO_2 , o combustibles nucleares a base de uranio puro, de plutonio puro o de torio puro al estado metálico.

La preparación de combustibles nucleares por este método implica una simplificación en la preparación de combustibles nucleares respecto a los métodos usuales.

Por último, este invento tiene por objeto presentar un proceso de descontaminación del plutonio, del uranio o del torio de una mezcla de uno de estos metales con otros metales tales como el rutenio y el circonio.

Como se sabe, tras irradiación en un reactor nuclear, el uranio contiene productos de fisión y plutonio.

Se conocen diversos procesos de recuperación de plutonio puro a partir del uranio irradiado. Estos procesos comprenden esencialmente:

1. Separación selectiva del uranio y del plutonio de los productos de fisión por medio de agentes de

separación selectivos tales como el fosfato de tributilo.

40 2. Separación del plutonio y del uranio por reducción del plutonio al estado trivalente y, generalmente,

45 3. Purificación final del plutonio, separado en esta forma, por medio de resinas cambiadoras de anión; de este modo, se obtiene el plutonio al estado de disolución de nitrato de plutonio tetravalente en medio nítrico.

Generalmente, se precipita el plutonio de esta disolución por medio de un agente de precipitación tal como agua oxigenada o ácido oxálico.

50 El óxido de plutonio, PuO_2 , obtenido tras calcinación del precipitado puede ser utilizado directamente para la preparación de combustibles nucleares, o convertido en plutonio metálico.

55 Esta conversión de PuO_2 en plutonio metálico se realiza mediante transformación del óxido de plutonio en tetrafluoruro de plutonio por medio de ácido fluorhídrico. El tetrafluoruro de plutonio es reducido a continuación al estado de plutonio metálico por reacción con calcio o magnesio a alta temperatura.

60 Se ha encontrado recientemente que el proceso discontinuo de purificación final del plutonio por resina cambiadora de anión puede ser reemplazado por un proceso continuo. En este proceso el plutonio tetravalente es extraído por una disolución de amina, en concreto una amina terciaria tal como la triaurilamina.

65 A continuación, se trata el extracto, que contiene el plutonio, con un agente reductor como el sul-

70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

fosfato ferroso, o con un agente complejante tal como ácido sulfúrico o acético, con el fin de reextraer el plutonio de la disolución orgánica.

Según este proceso, la purificación final del plutonio que proviene del uranio irradiado en un reactor nuclear comprende las etapas siguientes:

1. Extracción del plutonio con una amina.
2. Reextracción del plutonio de la disolución de amina con un agente reductor o complejante.
3. Precipitación del plutonio con un agente precipitante, tal como el ácido oxálico o el agua oxigenada.
4. Calcinación del precipitado (utilizable como combustible nuclear).
5. Transformación del PuO_2 a PuF_4 con fluorhídrico.
6. Reducción del tetrafluoruro de plutonio a plutonio metálico con magnesio o calcio.

Se ha encontrado que es posible precipitar directamente el plutonio de una disolución de amina con un agente precipitante, tal como el ácido oxálico o el agua oxigenada.

En tanto que en el proceso conocido el plutonio, extraído por medio de una amina, debe ser reextraído con un agente reductor o complejante antes de su precipitación, en el proceso al que concierne este invento el plutonio es precipitado directamente a partir de la disolución orgánica, lo cual no requiere un tratamiento intermedio de reextracción con un agente reductor o complejante.

100 La precipitación directa del plutonio de la dis-
solución orgánica, simplifica considerablemente el pro-
ceso conocido.

105 Por otra parte, el empleo de la precipitación
directa no plantea el problema de la contaminación del
plutonio por los agentes de reextracción tales como el
ion sulfúrico.

Asimismo, se ha encontrado que esta precipita-
ción directa puede ser aplicada en el proceso de extrac-
ción del uranio a partir de sus minerales. Por tanto,
este invento puede ser utilizado para la preparación del
uranio a partir de productos que contienen uranio, tales
como los minerales de uranio.

110 El proceso conocido de preparación de uranio
a partir de minerales de uranio comprende las etapas si-
guientes:

115 1. Lixiviación de los minerales por medio de
un ácido tal como el sulfúrico.

2. Extracción selectiva del uranio con una di-
solución orgánica que contiene la amina, en concreto una
amina terciaria, como la trilaurylamina.

120 3. Reextracción del uranio con ácido nítrico.

4. Precipitación del uranio con un agente pre-
cipitante tal como una disolución acuosa de amoníaco.

5. Calcinación a UO_2 (utilizable como combus-
tible nuclear).

125 6. Transformación del UO_2 en tetrafluoruro de
uranio con fluorhídrico.

7. Reducción del tetrafluoruro de uranio a ura-
nio metálico con calcio o magnesio.

130 Cuando, según este invento, se precipita directamente el uranio de la disolución orgánica de azinas, la etapa de reextracción del uranio a partir de la fase orgánica con un agente de reextracción como el ácido nítrico, puede ser suprimida; por tanto, puede considerarse como simplificada la recuperación del uranio a partir de sus minerales.

135 For consiguiente, este invento tiene relación con un proceso de separación de plutonio puro de uranio puro o de torio puro a partir de una disolución orgánica en la cual el plutonio, el uranio o el torio fueren extraídos por medio de una azina. El proceso se caracteriza por el hecho de que se precipita el plutonio, el uranio o el torio directamente a partir de la disolución orgánica por adición de un agente precipitante.

140 En el caso de que la disolución contenga plutonio éste puede ser precipitado por medio de ácido oxálico, de agua oxigenada o de cualquier otro reactivo precipitante.

145 En el caso de que la disolución orgánica contenga uranio, éste puede ser precipitado por medio de agua oxigenada o de cualquier otro reactivo precipitante.

150 Cuando la disolución contenga torio, éste puede ser precipitado por medio de ácido oxálico o de cualquier otro reactivo precipitante.

155 El precipitado de plutonio, de uranio o de torio obtenido es separado y calcinado con el fin de obtener óxido de plutonio (PuO_2), óxido de uranio (UO_2) u óxido de torio (ThO_2). Este puede ser empleado como combustible nuclear, o puede ser transformado en tetrafluor-

ruro de plutonio, de uranio o de torio con fluorhídrico. Este tetrafluoruro es finalmente reducido a plutonio metálico por reacción térmica con un metal tal como magnesio o calcio.

EJEMPLO 1

Se emplean 40 ml. de una disolución orgánica que contenga plutonio y cuya composición sea la siguiente:

- Nitrato de trilaurylamina (0.16 M)... 10% de amina en volumen.
- Octanol..... 5% en volumen.
- Shell-sol-T (queroseno)..... 85% en volumen.
- Nitrato de plutonio, $Pu(NO_3)_4$ 4 g Pu/litro.

o, bien, 50 ml. de una disolución cuya composición sea la siguiente:

- Nitrato de trilaurylamina (0.16 M)... 10% de amina en volumen.
- Shell-sol T (queroseno)..... 90% en volumen.
- Nitrato de plutonio, $Pu(NO_3)_4$ 2 g Pu/litro.

A esta disolución se añaden 6 ml. de agua oxigenada 10 M; inmediatamente se forma un precipitado verde de peróxido de plutonio. Se agita la suspensión durante una hora a 25°C. Tras la precipitación del plutonio, la fase orgánica contiene 3 mg Pu/litro. Se filtra el precipitado, se lava con 5 ml. de una disolución al 3% de agua oxigenada y se seca. Tras calcinación del precipitado, el óxido puro obtenido puede ser utilizado como combustible nuclear.

EJEMPLO 2

Se repite el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1; pero, el óxido puro de plutonio obtenido se transforma por reacción con fluorhídrico en tetrafluor-

190 ruro de plutonio que se reduce por reaccion térmica con calcio o magnesio para obtener plutonio metálico.

EJEMPLO 3

195 Se emplean 500 ml. de una disolucion orgánica que contenga uranio y cuya composicion sea la siguiente:
Nitrate de trilaurylamina (0,16 M) ... 10% en volumen.
Shellsol-T (queroseno)..... 90% en volumen.
Nitrate de uranio 5.1 g U/litro.

200 Esta disolucion se obtiene por extraccion de la resultante de la disolucion del uranio con ácido nítrico.

Se añaden 70 ml. de agua oxigenada a la disolucion orgánica; inmediatamente aparece un precipitado amarillo de peróxido de uranio.

205 Se agita la suspension durante 1 hora a 25°C. Tras la precipitacion del uranio, la fase orgánica contiene 15 mg. U/litro. La disolucion de lavado contiene 20 mg U/litro.

210 El precipitado es filtrado, lavado con 25ml. de una disolucion de agua oxigenada al 3% y secado. Tras secado el precipitado es calcinado y se obtiene UO_2 , que puede ser utilizado en un reactor nuclear.

EJEMPLO 4

215 Se emplean 50 ml. de una disolucion orgánica que contiene plutonio y rutenio y tiene la composicion siguiente:

Nitrate de trilaurylamina (0,16 M).... 10% de amina en volumen.
Shellsol-T (queroseno)..... 85% en volumen.
Etanol..... 5% en volumen.
Nitrate de plutonio, $Pu(NO_3)_4$ 1 g Pu/litro.
220 Rutenio en medio nítrico..... 55 ml. Ru/litro.

Se añaden a esta disolución orgánica 7 ml. de agua oxigenada 10 μ y se agita la suspensión durante 1 hora a 25°C. Tras la precipitación del plutonio la fase orgánica contiene 3 μ g Pu/litro.

Se filtra el precipitado y se lava tres veces con 5 ml. de una disolución 1 μ en ácido nítrico y 65% en agua oxigenada.

Tras el lavado, se disuelve el precipitado en ácido nítrico 6 μ . La actividad gamma de la disolución obtenida por el método precedente es contada y comparada a la actividad gamma de una disolución de la misma concentración en plutonio purificado por el método usual. Los resultados obtenidos son los siguientes:

- Disolución que contenía el plutonio purificado por el método usual : 0.144 μ C gamma/g Pu.
- Disolución que contenía el plutonio purificado por el método precedente = 0.052 μ C gamma/g Pu.

EXPERIMENTO 5

Se emplean 500 ml. de una disolución orgánica que contiene plutonio y zirconio-niobio ; cuya composición es la siguiente:

- Nitrato de trilaurilamina (0.16 μ)... 10% de masa en volumen.
- Shellsol-T (queruseno)..... 90% en volumen.
- Nitrato de plutonio, Pu(NO₃)₄..... 0,32 g Pu/litro.
- Zirconio-niobio..... 17 μ C/litro.

Se añade a esta disolución orgánica una disolución de agua oxigenada al 20% y 1 μ en HNO₃. Inmediatamente aparece un precipitado verde. Se agita la suspensión durante dos horas a 25°C; el precipitado se filtra y lava dos veces con 10 ml. de una disolución de agua

oxigenada al 3%. Tras la precipitación del plutonio, la fase orgánica contiene 40 mg Pu/l. Una parte del precipitado se disuelve en ácido nítrico 7 M y se cuenta la actividad gamma de esta disolución. Se obtiene: 3 µC Zr-Nb/g de Pu.

EJEMPLO 6

Se emplean 150 ml de una disolución orgánica que contiene uranio y rutenio; cuya composición es la siguiente:

- Nitrato de triaurilumina (0,16 M)... 10% de amina en volumen.
- Khellcol-7 (queroseno)..... 85% en volumen.
- Nitrato de Uranio $UO_2(NO_3)_2$ 5 g U/litro.
- Rutenio en medio nítrico..... 5,5 µC/litro.

Se añade a esta disolución orgánica una disolución 10 M en agua oxigenada. Inmediatamente aparece un precipitado verde.

Tras agitación de la suspensión durante 1 hora y a 25°C, se filtra el precipitado, se lava dos veces con 5 ml. de disolución 2 M de agua oxigenada y se disuelve finalmente el precipitado en una disolución 2 M en ácido nítrico y a 50°C.

Se cuenta la actividad de esta disolución y se obtiene 0,006 µC/g de uranio.

El procedimiento es muy eficaz para extraer el uranio de una mezcla de uranio y de rutenio.

EJEMPLO 7

Se emplean 40 ml. de una disolución orgánica que contiene torio; cuya composición es la siguiente:

- Nitrato de trolaurilumina... 10% de amina en volumen.
- Octanol..... 5% en volumen.

Shellcol-T (queroneno)..... 85% en volumen.
Nitrato de torio..... 10 g Th/litro.

Se añaden a esta disolución 4 ml de una disolución 2 M en clorhídrico y 0,5 M en ácido oxálico; inmediatamente aparece un precipitado blanco cristalino. Tras la precipitación del torio, la disolución orgánica contiene 8 mg Th/litro. Tras agitación durante 1 hora a 25°C, se filtra el precipitado, se lava dos veces con 5 ml de una disolución 2 M en clorhídrico y 0,25 M en ácido oxálico y se seca, se calcina a continuación a 800°C y se obtiene el óxido de torio.

EJEMPLO 8

Este ejemplo es idéntico al ejemplo 7, excepto en que la disolución precipitante es reemplazada por una disolución 0,5 M en ácido nítrico y 0,5 M en ácido oxálico y la disolución de lavado es reemplazada por una disolución 0,5 M en ácido nítrico y 0,25 M en ácido oxálico.

EJEMPLO 9

Se emplean 40 ml. de una disolución orgánica que contiene plutonio y cuya composición es la siguiente:
Nitrato de triaurilamina... 10% de uranio en volumen.
Shellcol-T (queroneno) 90% en volumen.
Nitrato de plutonio..... 0,5 g Pu/litro.

Se añaden a esta disolución 3 ml. de una disolución 2 M en ácido nítrico y 0,25 M en ácido oxálico; inmediatamente aparece un precipitado verde de oxalato de plutonio.

Tras la precipitación del plutonio, la fase orgánica contiene 10 mg Pu/litro. Se agita durante 1 hora a una temperatura de 25°C., se filtra el precipitado y se lava dos veces con 5 ml. de una disolución 2 M en áci-

de nítrico y 0,25 M en ácido oxálico. Tras secado, se calcina el precipitado y el óxido de plutonio puro, así obtenido, puede ser utilizado como combustible nuclear.

EJEMPLO 10

Se emplean 200 ml. de una disolución orgánica que contiene plutonio y cuya composición es la siguiente:

- Nitrato de tralaurilamina (0,32 g)... 20% de volumen.
- Hexaneso 100..... 80% en volumen.
- Nitrato de plutonio..... 1,15 g Pu/litro.

Se añaden a esta disolución 50 ml. de una disolución 0,5 M en ácido nítrico, 0,1 M en ácido oxálico, 0,1 M en sulfato ferroso y 0,1 M en ácido salicílico. Inmediatamente aparece un precipitado azul.

Se agita durante 1 hora a 20°C. Tras la precipitación del plutonio la fase orgánica contiene 1,5 mg Pu/l. Se filtra el precipitado y se lava tres veces con 10 ml. de una disolución 0,1 M en ácido nítrico y 0,1 M en ácido oxálico. Tras secado se calcina el precipitado y el óxido de plutonio puede ser utilizado como combustible nuclear.

En este ejemplo, al contrario que en los ejemplos precedentes en que se precipita el plutonio en estado de oxidación IV, se precipita el oxalato de plutonio trivalente; la reducción es debida a la adición de un reductor del Pu(IV) a la disolución precipitante.

Esto permite obtener un precipitado con buenas propiedades físicas (sedimentación rápida y filtración fácil)

REIVINDICACIONES

En la presente Patente de Introducción se reivindica:

315
320
325
330
335
340

1^o.- Procedimiento de separación de plutonio puro, de uranio puro y de torio puro de sus impurezas, caracterizado por la precipitación directa y descontaminación del plutonio de una disolución orgánica que contiene plutonio y productos de fisión.

2^o.- Procedimiento de separación de plutonio puro, de uranio puro y de torio puro de sus impurezas, caracterizado por la precipitación directa y descontaminación del uranio de una disolución orgánica que contiene uranio y productos de fisión.

3^o.- Procedimiento de separación de plutonio puro, de uranio puro y de torio puro de sus impurezas, caracterizado por la precipitación directa y descontaminación del torio de una disolución orgánica que contiene torio y productos de fisión.

4^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, pero en el cual la disolución orgánica está constituida por una salina disuelta en un disolvente aromático o alifático.

5^o.- Procedimiento según la reivindicación 4, pero en el que la disolución orgánica es pre-equilibrada con una disolución de ácido nítrico o con una disolución de cualquier otro ácido inorgánico.

6^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, pero en el que la disolución orgánica contiene un coagente destinado a cambiar la tensión interfacial de la disolución orgánica.

7^o.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, pero en el que el agente de precipitación es un reactivo orgánico o inorgánico.

375
380

8º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, pero en el que el agente de precipitación es una mezcla de reactivos orgánicos o inorgánicos.

9º.- Procedimiento de separación de plutonio puro, de uranio puro y de torio puro de sus impurezas, caracterizado por la precipitación directa y purificación del uranio (obtenido mediante disolución de minerales de uranio con un ácido inorgánico) a partir de una disolución orgánica que contiene uranio e impurezas inorgánicas.

10º.- Procedimiento de separación de plutonio puro, de uranio puro y de torio puro de sus impurezas, caracterizado por la precipitación directa y purificación de torio (obtenido por disolución de minerales de torio con un ácido inorgánico) a partir de una disolución orgánica que contiene torio e impurezas inorgánicas.

11º.- Procedimiento que comprende las reivindicaciones 1 a 10 de preparación de óxidos de plutonio, de uranio y de torio o de los metales a partir de uranio irradiado, de plutonio irradiado, de torio irradiado, o de una mezcla de los tres.

12º.- Procedimiento que comprende las reivindicaciones 1 a 10 de preparación de óxidos de uranio o de torio o de los metales, a partir de sus minerales.

395
400

13º.- Procedimiento de separación de plutonio puro, de uranio puro y de torio puro de sus impurezas, caracterizado porque los procesos de las anteriores reivindicaciones, pueden ser utilizados a temperaturas superiores a la del ambiente, dependiendo la temperatura exacta del disolvente utilizado. Y

14º.- "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE PLUTONIO

MURO, DE URANIO PURO Y DE TORIO PURO DE LAS "IMPUREZAS",
de conformidad en un todo en lo esencial y fines indus-
triales a lo descrito en la precedente memoria descrip-
tiva.

Esta memoria consta de QUINCE hojas escritas
o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio en
405 líneas.

Madrid, 5 de febrero de 1963

Por autorización de la interesada.