

24 MAR 1954

306340



24 MAR

P - 27.963

B 929-3

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia, por:

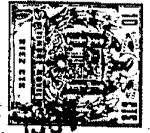
"PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DEL URANIO Y DEL PLUTONIO"

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de separación del uranio y del plutonio.

5 Se sabe separar el plutonio del uranio y de los productos de fisión que le acompañan en las barras de uranio irradiadas en un reactor nuclear, haciendo intervenir las diferencias de solubilidad, en disolventes orgánicos selectivos, por ejemplo en el fosfato de tributilo diluido en dodecano, de los nitratos formados en el curso del tratamiento químico de estas barras.

10 Siendo muy poco solubles en el fosfato de tribu-

306340



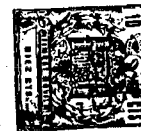
tilo los nitratos de los productos de fisión, uno se encuentra en un cierto momento del procedimiento de separación, en presencia de una fase orgánica que contiene esencialmente nitrato de uranilo y nitrato de plutonio con la valencia 4; entonces, la continuación del procedimiento consiste en recuperar el plutonio tan cuantitativamente como sea posible y tan selectivamente como sea posible, debiendo excluirse la presencia del uranio como impureza a causa de las aplicaciones investigadas para el plutonio.

10 Los métodos de extracción selectiva del plutonio conocidos hasta ahora, recurren a la reducción de éste del estado de valencia cuatro al estado de valencia tres. Una solución acuosa de un reductor cuyo potencial de oxidación-reducción es tal que puede transformar el plutonio tetravalente en plutonio trivalente, se pone en contacto con agitación y en contra-corriente con el disolvente orgánico antes citado: siendo el nitrato de plutonio con valencia tres muy poco soluble en el fosfato de tributilo pasa en la fase acuosa mientras que el nitrato de uranilo queda en su mayor parte en la fase orgánica. Un lavado apropiado de la fase acuosa con ayuda de disolvente puro permite devolver en la fase orgánica el poco uranio pasado en la solución acuosa.

25 Los reductores habitualmente empleados para efectuar esta separación, son reductores minerales tales como el hierro ferroso, el uranio uranioso o reductores orgánicos tales como la hidracina o la hidroxilamina.

30 El empleo de reductores minerales presenta el inconveniente de introducir en el plutonio durante la purificación, elementos indeseables que le impurifican, es de-

306340



24
cir, según los ejemplos anteriores de hierro o de uranio, teniendo en cuenta que el reductor se utiliza necesariamente en exceso.

5 En el caso del empleo de reductores orgánicos, uno se contraría por el hecho de que la velocidad de reducción del plutonio es débil y esto, tanto más cuanto más ácido es el medio acuoso. Ahora bien, se aprovecha generalmente del paso del plutonio en la fase acuosa para realizar una concentración más elevada del plutonio utilizando un débil gasto de fase acuosa por un gasto elevado de fase orgánica. El ácido contenido en la fase orgánica se concentra por el mismo motivo en la fase acuosa y dificulta entonces la reducción. Si por el contrario para favorecer la reducción se quiere mantener bajo el nivel de acidez de la fase acuosa se debe aumentar su gasto relativo lo que no permite además obtener un nivel de concentración importante para el plutonio.

10
15

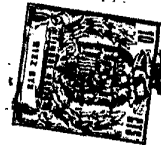
Se sabe reextraer el plutonio de una fase orgánica constituida por trilaurilamina por puesta en contacto de dicha fase orgánica con una fase acuosa constituida por una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido nítrico presentando una acidez superior a 0,1 N y un potencial de oxidación-reducción que mantiene al plutonio con la valencia IV durante toda la reextracción. El procedimiento fué objeto de la patente francesa nº 1 272 566 tomado por la demandante, pero no es aplicable más que si el plutonio está despojado del uranio en la fase orgánica.

20
25

El presente invento remedia los inconvenientes antes citados permitiendo particularmente la obtención de plutonio en estado puro y concentrado.

30

306340



5 El procedimiento de separación del uranio y del plutonio según el presente invento, se caracteriza en que el consiste en colocar una fase orgánica, a base de fosfato de tributilo, y conteniendo en solución nitrato de ura-
10 nilo y nitrato de plutonio con valencia cuatro, en contac-
to con una fase acuosa sulfonítrica a fin de obtener un factor de separación uranio-plutonio, que permita una separación adecuada del plutonio por paso selectivo de éste en fase acuosa, sin que sea necesario reducirle a la va-
15 lencia tres.

Según el procedimiento del invento, el nitrato de plutonio se transforma en sulfato de plutonio insoluble en fosfato de tributilo. Esta transformación se efectúa por adición de iones sulfato a la fase acuosa puesta
15 en contacto con la fase orgánica. Los iones sulfato se aportan, ya sea en la forma de sulfatos solubles, ya sea en forma de ácido sulfúrico libre.

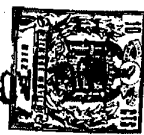
El coeficiente de distribución K_d (Pu) del plutonio se define por la relación:

20

$$K_d \text{ (Pu)} = \frac{\text{Concentración del plutonio en la fase orgánica}}{\text{Concentración del plutonio en la fase acuosa.}}$$

25 Los inventores del presente procedimiento han determinado las curvas dando los coeficientes de distribución K_d (Pu) y K_d (U) del plutonio y del uranio (este último coeficiente de distribución relativo al uranio, definiéndose de la misma manera que el primero relativo al plutonio) en medio sulfo-nítrico.

30 Estas curvas se dan respectivamente en las figu-



306340

ras 1 y 2, donde se ha llevado los coeficientes de distribución en ordenadas y la concentración de iones sulfato en abcisas. La graduación es logarítmica en el eje de ordenadas, las curvas A y A' corresponden a la concentración 1 N en ácido nítrico, las curvas B y B' a la concentración 2 N en ácido nítrico y las curvas C y C' respectivamente a las concentraciones 3 N y 4 N en ácido nítrico.

Estas curvas muestran, particularmente, que el coeficiente de distribución del plutonio es mucho más bajo en medio sulfo-nítrico que en medio nítrico solo, y esto, tanto más cuanto más baja es la concentración en ácido nítrico y cuanto más elevada es la concentración en iones sulfato; esta propiedad está además en relación con el hecho de que el coeficiente de distribución del plutonio en el estado de nitrato crece con la concentración en ácido nítrico.

La comparación de las curvas de la figura 1 y de la figura 2, muestra que el coeficiente de distribución del uranio está menos disminuido que el del plutonio para un aporte idéntico de iones sulfato. La posibilidad de separación del uranio y del plutonio se encuentra pues aumentada, como lo muestran las curvas de la figura 3, donde se ha representado en ordenadas el factor de separación uranio-plutonio, estando α definido por la relación:

$$\alpha = \frac{K_d(U)}{K_d(Pu)}$$

y en abcisas, la concentración en iones sulfato; en esta figura, las curvas A" B" y C" corresponden respectivamente a concentraciones en ácido nítrico iguales a 1 N, 2 N, y 3 N.

306340



Según el presente invento, interesa trabajar con una concentración elevada en ácido sulfúrico y baja en ácido nítrico; teniendo en cuenta de una parte, el hecho de que la presencia del ácido nítrico está impuesta, al menos en
5 concentración baja por la composición de la fase en la cual se encuentran inicialmente el plutonio y el uranio y, de otra parte, la economía de los reactivos, se trabaja preferentemente, según el procedimiento del presente invento, con una concentración en iones sulfato comprendida entre 0,1
10 N y 2,5 N y una concentración en ácido nítrico comprendida entre 0,5 N y 3,5 N.

Si se impone para una puesta de contacto única fase orgánica fase acuosa, un valor del factor de separación α , se tiene varios valores posibles para la concentración
15 en ácido nítrico y la concentración en iones sulfato.

Un aumento débil de la concentración en ácido nítrico obliga, para conservar un mismo valor de α , a aumentar mucho más la concentración en iones sulfato.

Por otra parte, ciertos valores elevados del factor de separación, no pueden obtenerse en una sola operación de puesta en contacto, si la concentración en ácido
20 nítrico es demasiado elevada; así para que el factor de separación sea por lo menos igual a 30, es indispensable que la concentración nítrica (de ácido nítrico) no sea
25 superior a 2 N.

Aunque se pueda trabajar los mismo con factores de separación bastante bajos, por ejemplo inferiores a 25, repitiendo la operación de enriquecimiento un cierto número de veces en una instalación de etapas múltiples, que comprende una batería de mezcladores-decantadores dispuestos
30

306340



en serie, se opera preferentemente con una concentración en ácido nítrico inferior a 2 N y una concentración en iones sulfato superior a 0,4 N y como máximo igual a 2 N.

5 Por otra parte, es de notar que lo mismo en los casos donde el factor de separación α se elige elevado, es indispensable para llegar a obtener plutonio, practicamente exento de uranio, preveer una instalación que lleva consigo preferentemente 5 etapas por lo menos, dándose el bajo valor de la relación inicial $\frac{Pu}{U}$ que puede estar comprendido entre $\frac{1}{10}$ y $\frac{1}{100.000}$.

15 Las concentraciones en la fase orgánica de partida, estan comprendidas preferentemente entre 0,005 g/l y g/l para el plutonio y entre 10 g/l y 130 g/l para el uranio.

La fase orgánica está constituida preferentemente por dodecano que contiene fosfato de tributilo.

20 Con el fin de eliminar de la fase acuosa sulfonitrica, la pequeña parte de uranio reextraído en el curso de su puesta en contacto con la fase orgánica cargada, se somete ésta a un lavado con la ayuda de una cantidad adecuada de fase orgánica yendo a reunirse a continuación la fase orgánica cargada entrante para recorrer mezclada con ella la sección de reextracción propiamente dicha de la batería de mezcladores-decantadores.

25 El procedimiento, según el invento, presenta la ventaja de realizar una concentración elevada de plutonio, sin qu éste sea impurificado por otro ion metálico; se concibe fácilmente el interés de tal procedimiento, que permite precipitar directamente el plutonio presente en la fase,



306340

acuosa, con ácido oxálico, sin que en lo sucesivo sea necesario, someterlo a un tratamiento de purificación previo.

Referente a la figura esquemática 4, se describirá a continuación un ejemplo dado a título no limitativo de la realización del procedimiento de separación del uranio y del plutonio, objeto del invento.

EJEMPLO I-

10 Para la constitución de la fase acuosa sulfo-nitrica, los iones sulfato son suministrados unicamente por el ácido sulfúrico.

Las diferentes etapas de la batería mezcladora-decantadora, representada en la figura 4, están referenciadas 1 a 14; la etapa 7 recibe en 15 la fase orgánica cargada a tratar; esta fase tiene la composición siguiente:

- fosfato de tributilo al 20% en dodecano,
- uranio : 40 g/l
- 20 - plutonio : 2 g/l
- NO₃H libre : 0,2 N
- su gasto es de 100 cm³/hora.

25 La fase acuosa de extracción se introduce en 16 en la etapa 1 con un gasto de 15 cm³/hora; su composición es la siguiente:

- NO₃H : 1 N
- SO₄H₂ : 0,9 N

30



306340

El disolvente para el lavado de la fase acuosa cargada, se introduce en 18 en la etapa 14; este disolvente está constituido igualmente por fosfato de tributilo al 20% en dodecano; su gasto es igual a 30 cm³/hora.

5 Hay pues siete etapas de extracción y siete etapas de lavado.

La fase orgánica que sale en 19 de la etapa 1, contiene uranio a la concentración de 36 g/l y plutonio a razón de 2,2 partes por millón.

10 La fase acuosa que sale en 20 de la etapa 14, contiene plutonio a la concentración de 14 g/l y uranio a razón de 47 partes por millón.

15 El factor de purificación del plutonio frente al del uranio, es pues del orden de 4×10^5 mientras que el factor de concentración de este mismo plutonio es de 7.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 26 de noviembre de 1.963, bajo el n.º P.V. 954. 945, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

25

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:

30 1.º.- Procedimiento de separación del uranio y del

306340



5 plutonio caracterizado por que se coloca, una fase orgánica constituida por fosfato de tributilo diluido en un disolvente y conteniendo en solución nitrato de uranio y nitrato de plutonio con valencia cuatro, en contacto con una fase acuosa sulfonitrica a fin de obtener un factor de separación uranio-plutonio que permita una separación adecuada del plutonio por paso selectivo de este en fase acuosa.

10 2a.- Procedimiento de separación del uranio y del plutonio segun la reivindicación 1, caracterizado por que la presencia de iones sulfato en la fase acuosa se obtiene agregando ácido sulfúrico.

15 3a.- Procedimiento de separación del uranio y del plutonio según la reivindicación 1, caracterizado porque la presencia de iones sulfato en la fase acuosa se obtiene agregando sulfatos.

20 4a.- Procedimiento de separación del uranio y del plutonio segun la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración inicial en plutonio en la fase acuosa orgánica está comprendida entre 0,005 g/l y 5 g/l y la del uranio entre 10 g/l y 130 g/l.

25 5a.- Procedimiento de separación del uranio y del plutonio según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración en iones sulfato esta comprendida entre 0,1 N y 2,5 N y la concentración en ácido nítrico comprendida entre 0,5 N y 3,5 N.

30 6a.- Procedimiento de separación del uranio y del plutonio segun la reivindicación 1, caracterizado porque, por tener un factor de separación uranio-plutonio superior a 10, se utiliza una concentración en acido nitrico infe-

306340



rior a 2 N y una concentración en iones sulfato superior a 0,4 N y como máximo igual a 2 N.

5
10
7^a.- Procedimiento de separación del uranio y del plutonio según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa sulfonitrica esta sometida despues de la puesta en contacto con la fase organica a un lavado con la ayuda de una nueva cantidad de fase organica no cargada, con el fin de eliminar de la dicha fase acuosa la baja parte de uranio reextraida en el curso de esta puesta en contacto, yendo a reunirse a continuación la fase organica de lavado con la fase orgánica cargada.

8^a.- Procedimiento de separación del uranio y del plutonio.

15
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P. A.

24 NOV. 1964

Alfonso de Elzabara
F. A. Forgas

20

EFD/.

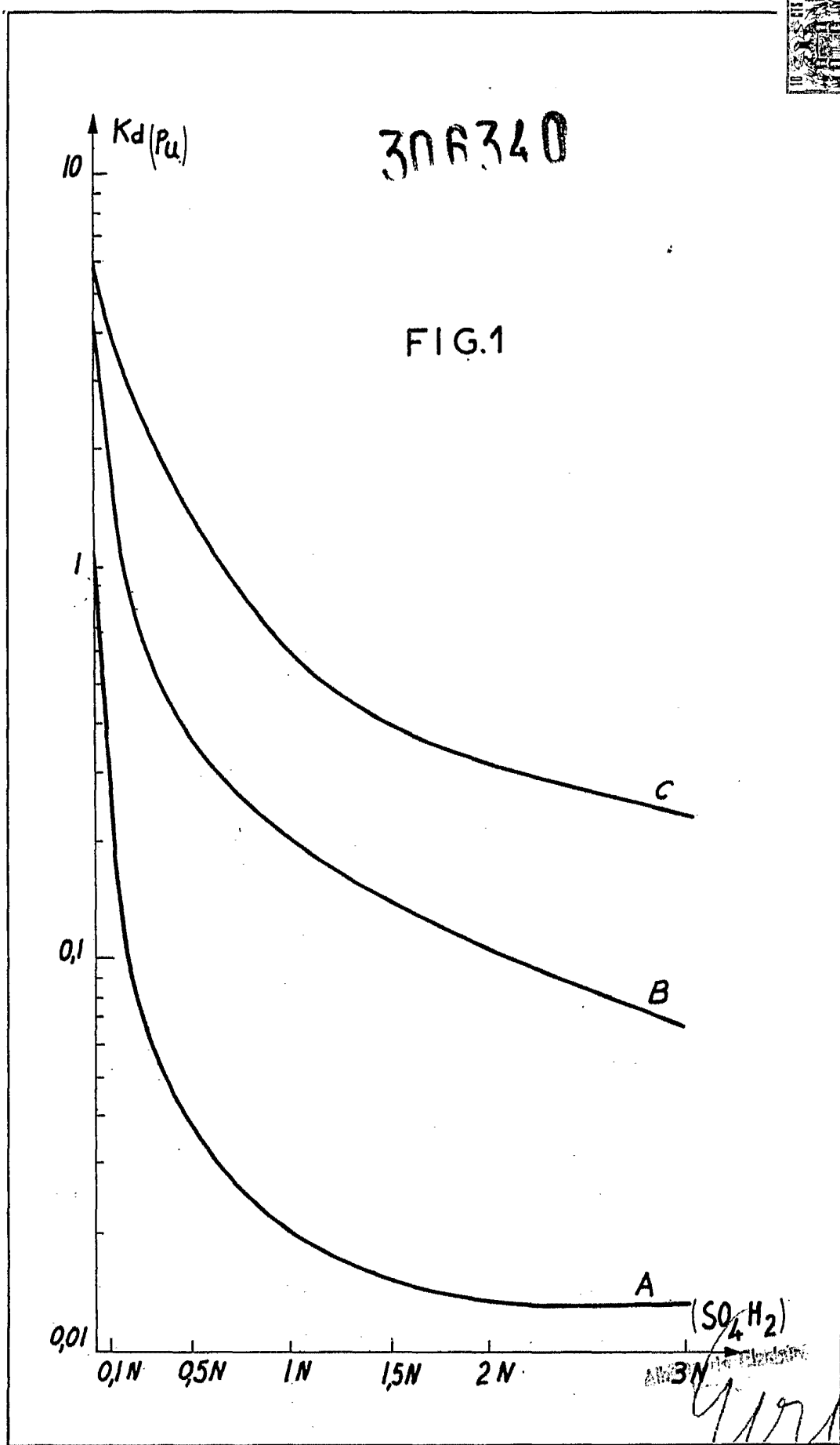
CM

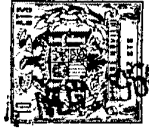
2209
4 NOV. 1964



306340

FIG.1





306340

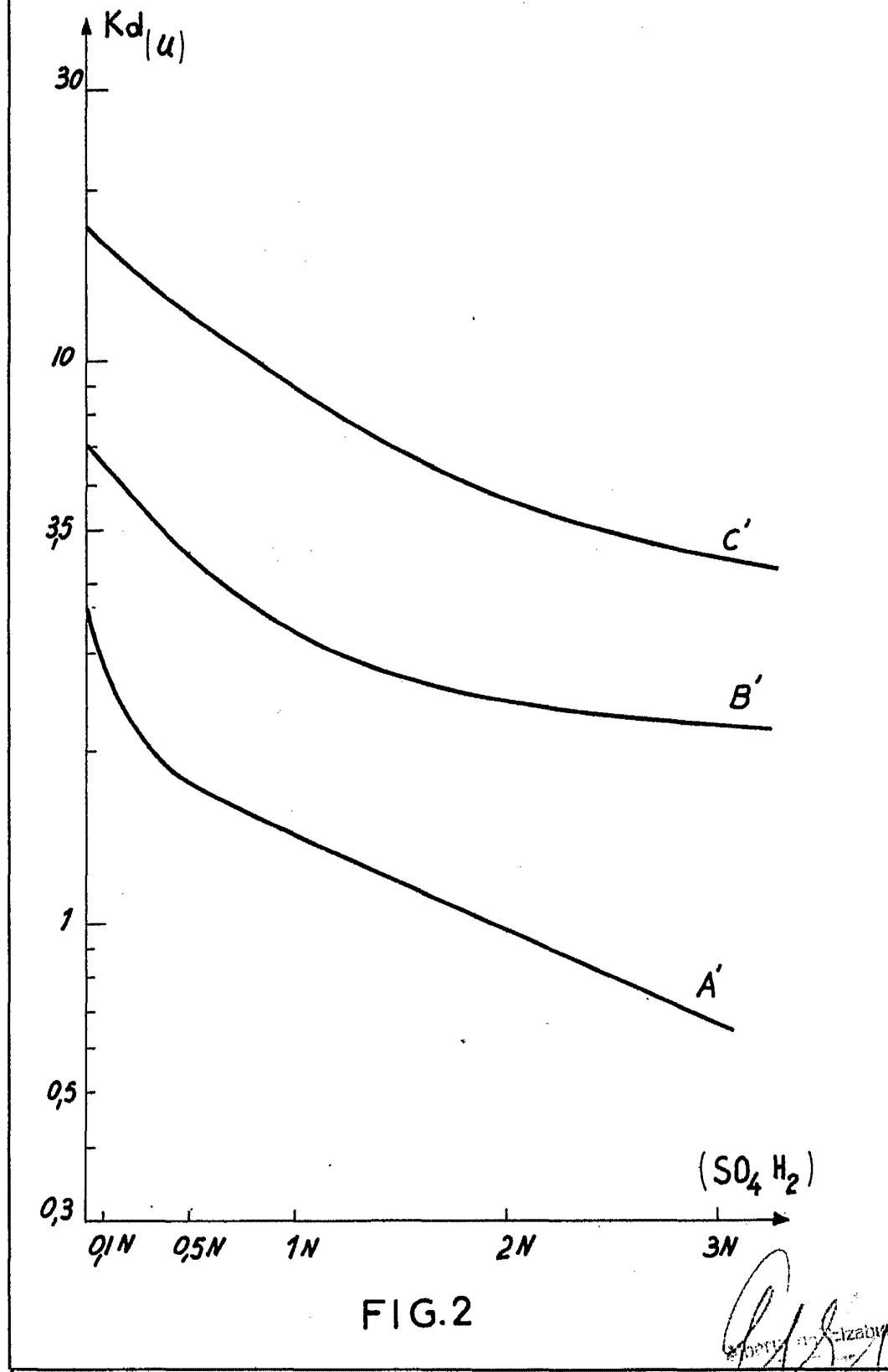


FIG.2

Handwritten signature

306340

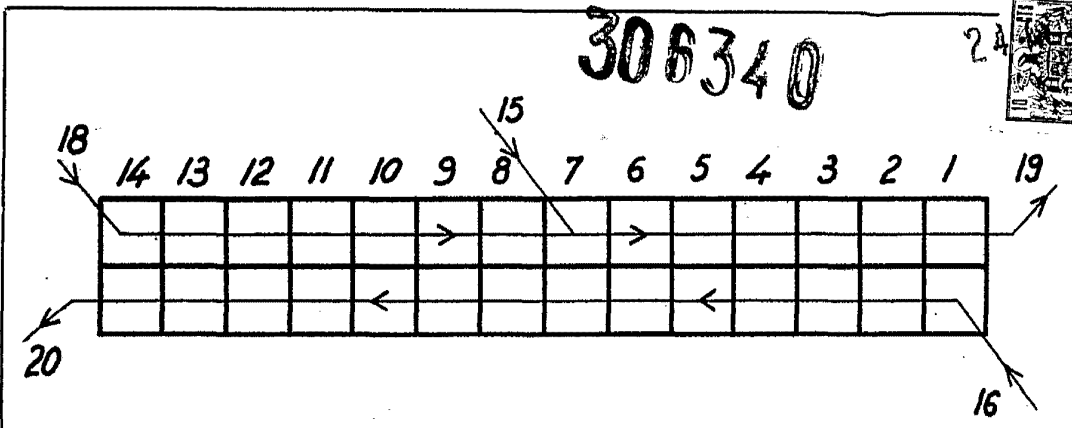


FIG.4

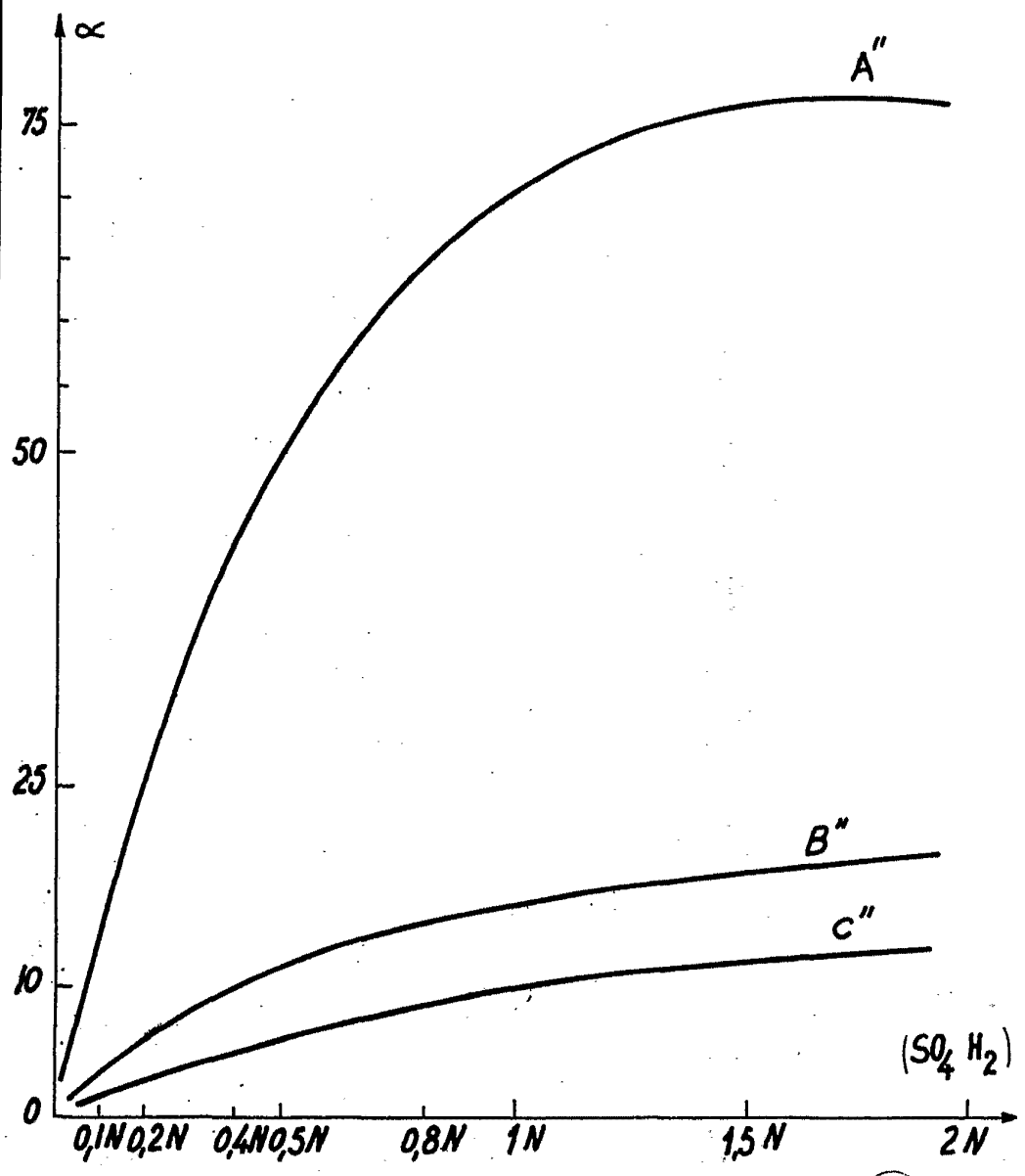


FIG.3

Art.