

347196

MP/.

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

un segundo Certificado de Adición

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

General Electric Company
(sociedad EE.UU.)

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

New York, N.Y. 10016 (USA)
159 Madison Avenue

OBJETO

"Mejoras en la patente principal 294.442, por: "Proce-
dimiento de regeneración de combustibles para reacto-
res nucleares irradiados".

INVENTOR:

William Harry Reas, de nacionalidad norteamericana.

PRIORIDAD:

Solicitud Patente US A No. 595.181 del día 17 de Noviem-
bre de 1966.

**POOR
QUALITY**

1 El presente invento se refiere a un procedimiento
para elaborar de nuevo combustible irradiado de reactores
de fisión nuclear en cadena y en particular describe un pro-
cedimiento químico mejorado para separar neptunio de pluto-
5 nio (aún en presencia de uranio) en soluciones de tales ma-
teriales formados por disolución de tal combustible de reac-
tor. En este procedimiento, la masa de los productos de fi-
sión, formados por irradiación del combustible, primeramente
10 son separados como una mezcla desde el uranio y transuráni-
cos, tales como neptunio y plutonio, por extracción con un
disolvente orgánico, y el plutonio y el neptunio se separan
en secuencia. Esto comprende un procedimiento único para el
control de la valencia de plutonio y neptunio, que permite
15 su eficaz separación entre sí.

Las reacciones de fisión nuclear en cadena y los
reactores, en que se realizan tales reacciones, ahora son
bien conocidos. En general, un reactor nuclear se compone
de un conjunto de reacción en cadena, incluyendo material de
20 combustible nuclear, contenido en elementos de combustible
teniendo varias formas geométricas, tales como placas, tubos
o barras. Estos elementos de combustible se proveen usual-
mente de una capa o revestimiento resistente a la corrosión,
no reactiva, conductora de calor sobre sus superficies exter-
25 nas. En reactores de energía, estos elementos usualmente
están agrupados juntos a distancias fijas entre sí en un
canal o región de flujo de refrigerante formando lo que se
denomina conjunto de combustible. Un número suficientemente

1 grande de tales conjuntos se combina en el conjunto de reac
ción en cadena o núcleo, para permitir una reacción en cade
na de fisión nuclear controlable y auto-sostenida. El nú-
5 cleo de reactor está encerrado dentro de un recipiente, a
través del cual se hace circular el refrigerante de reactor.
En reactores de espectros de neutrones termales, también se
dispone un moderador de neutrones y en algunos casos este
moderador también puede funcionar como refrigerador del reac
10 tor.

Los conocidos reactores de agua hirviente y agua
a presión son ejemplos de tales reactores termales.

El material de combustible nuclear contiene áto-
mos fisionables, tales como U-233, U-235, Pu-239 ó Pu-241.
15 Este material puede estar en forma elemental o de compues-
to. Después de absorción de un neutrón por el núcleo de
tal átomo fisionable, frecuentemente resulta una desintegra
ción nuclear. Ésta produce como promedio dos átomos de pro
ducto de fisión de peso atómico inferior y de gran energía
20 cinética. En tal desintegración también se liberan algunos
neutrones de alta energía. Por ejemplo, en la fisión de
átomos U-235 se producen átomos ligeros de productos de fi-
sión de número de masa variando entre 80 y 110, y átomos
pesados de producto de fisión de número de masa variable
25 entre 125 y 155. Como promedio se liberan 2.5 neutrones
por acontecimiento de fisión. El total de energía liberada
se aproxima a 200 mev (millones de electrón voltios) por
fisión.

La energía cinética de los átomos de producto de
30

1
5
10
15
20
25
30

fisión, así como la de los neutrones de fisión, se disipa rápidamente, produciendo calor en los elementos de combustible del reactor. Algún calor adicional es generado directamente en los materiales estructurales del reactor, en el refrigerante y en cualquier moderador presente, debido a efectos de radiación. Si resta un neutrón neto como promedio de cada acontecimiento de fisión y este neutrón induce un acontecimiento de fisión subsiguiente, la reacción de fisión se hace auto-sostenida y así se denomina reacción en cadena. La generación de calor puede mantenerse y el calor es separado haciendo pasar un fluido refrigerante en relación de intercambio térmico con los elementos de combustible. Los átomos fisionables se consumen así gradualmente. Algunos de los átomos de producto de fisión producidos son fuertes absorbentes de neutrones (tóxicos de producto de fisión). Así la reacción de fisión tiende a disminuir y no puede mantenerse indefinidamente a un nivel dado.

En algunos elementos de combustible de reactor nuclear pueden incluirse átomos fértiles tales como U-238 en adición a los arriba citados átomos fisionables. Un material de combustible de reactor nuclear de energía bastante común, corrientemente utilizado, consiste en dióxido de uranio enriquecido (UO_2) en que aproximadamente 2,0% de los átomos de uranio es U-235, que son fisionables por neutrones térmicos, mientras que el resto de 98% es U-238, que no es fisionable en ningún grado significativo. En el curso del funcionamiento de un reactor abastecido de combustible con

1

5

10

15

20

25

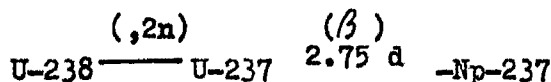
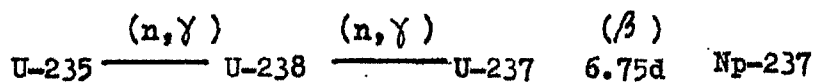
30

tales átomos fisionables y fértiles, los átomos fisionables (U-235) originalmente presentes, son gradualmente consumidos y simultáneamente la irradiación de electrones de los átomos fértiles (U-238) convierte una parte de ellos en átomos fisionables (Pu-239). Inicialmente, la concentración de estos átomos fisionables nuevamente creados, aumenta gradualmente con irradiación y después se acerca a un valor definible. Estos átomos son fisionables por neutrones térmicos y así contribuye al mantenimiento de la reacción de fisión en cadena, de modo que la reacción puede ser continuada más prolongadamente de lo que hubiera sido el caso, si sólo hubiera estado disponible la carga original de átomos fisionables.

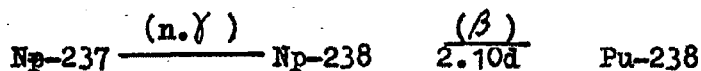
Puesto que el régimen, al que se crean tales átomos fisionables por conversión de átomos fértiles (excepto en el tipo de reactor de criador-convertidor de diseño especial) es siempre menor que el régimen, al que se consume durante el funcionamiento la carga original de átomos fisionables, el reactor puede mantener esta generación de calor a un nivel de energía dado, solamente durante un plazo de tiempo finito. Ultimamente, el nivel máximo de energía, al que puede hacerse funcionar el reactor, tiene que disminuirse, y finalmente el reactor tiene que cerrarse para repostar combustible. Algunos o todos los conjuntos irradiados de combustible se desmontan y remplazan por nuevos conjuntos de combustible, teniendo una más alta concentración de átomos fisionables y ningún tóxico de producto de fisión. La

1 reactividad del núcleo de reactor repostado de combustible es más alta y así puede restaurarse el nivel original de energía.

5 El combustible de reactor irradiado, separado del reactor, contiene ordinariamente una valiosa cantidad no consumida del material fisionable original (los átomos fisionables) y una cantidad significativa de material fisionable convertido desde cualquier material fértil (los átomos
10 fértiles) que pudieran haber sido un componente del combustible original. El combustible irradiado también puede contener productos de fisión (átomos de producto de fisión) ó isótopos transuránicos (ó ambos) que son de valor sustancial. Uno de tales transuránicos es el isótopo de neptunio
15 Np-237, que es formado de la irradiación de neutrones de U-235 y U-238 de acuerdo con las siguientes reacciones:



20 mientras que Np-237 puede tener otros usos, un uso corriente reside en la producción de Pu-238 por ulterior irradiación de neutrones de acuerdo con la siguiente reacción:



25 Pu-238 es un emisor de partículas alfa energéticas de larga vida (89 años de vida media) cuyo decaimiento radiactivo produce energía termal a regímenes suficientes para dar energía a dispositivos de conversión directa de energía ter
30

1 mal en energía eléctrica.

5 Según esto, es altamente deseable volver a elaborar el combustible irradiado para recuperar y separar los materiales fisionables y fértiles para nuevo uso y para recuperar isótopos transuránicos tales como Np-237 para uso en la producción de Pu-238 o de otro modo.

10 En un procedimiento anterior, una solución ácida del combustible irradiado se pone en contacto con una resina de intercambio de aniones para separar plutonio del uranio y productos de fisión, el plutonio es recuperado de la resina y subsiguientemente purificado, la fracción de producto de fisión uranio es deshidratada y calcinada a la forma de óxido, los óxidos mezclados de fluorinán y el hexafluoruro de uranio volátil es separado de los fluoruros de producto de fisión.

15 El presente invento está dirigido a una mejora en tal procedimiento, que permite la separación y recuperación del neptunio (incluyendo Np-237), del uranio y del plutonio.

20 Por lo tanto, es un objeto principal del presente invento el procurar un procedimiento químico de nueva elaboración simplificado para la recuperación de neptunio, plutonio y uranio de combustible de reactor nuclear irradiado con altos factores de descontaminación en un número mínimo de fases de procedimiento.

25 El presente invento se entenderá más fácilmente haciendo referencia a los adjuntos dibujos, en que:

La figura 1 es un diagrama de bloque simplificado

1 ilustrando los principios básicos del procedimiento del presente invento; y

5 la figura 2 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado ilustrando las fases del procedimiento de este invento, en que se separa neptunio del plutonio y uranio.

EN LAS FIGURAS LAS LETRAS TIENEN EL SIGNIFICADO SIGUIENTE:

- | | | |
|----|---|---|
| 10 | A = Preparación mecánica; | g = Primer reductor |
| | B = Disolución; | h = Condensado de nuevo ciclo; |
| | C = Extracción; | i = Primera corriente de elución; |
| | D = Deshidratar; | j = Primer refinado; |
| | E = Limpieza de disolvente; | k = Segundo reductor |
| | F = Lavado de extracto orgánico; | l = Segunda corriente de elución; |
| 15 | G = Ajuste de valencia de Pu | m = Segundo refinado; |
| | H = Concentración de extracto acuoso; | n = Acido de nuevo ciclo; |
| | I = Intercambio de anión de Pu; | o = Fluor; |
| | J = Ajuste de valencia; | p = Nuevo ciclo ácido |
| 20 | K = Intercambio de anión de Np; | q = Oxidos de producto de fisión; |
| | L = Deshidratación; | r = Reductor de Pu; |
| | M = Fluorinación; | s = Condensado de nuevo ciclo; |
| | a = Combustible irradiado de reactor nuclear; | t = Alimentación de extracto acuoso; |
| 25 | b = Refinado acuoso; | u = Concentrador; |
| | c = Solución ácida acuosa; | v = Nuevo ciclo de efluente de barrido; |
| | d = Disolvente orgánico; | w = Intercambiador de anión; |
| | e = Extracto orgánico; | x = Primer refinado; |
| 30 | f = Alimentación de extracto acuoso; | y = Elución; |

z = Producto; bb = Segundo refinado;
aa = Barrido cc = Solución.

Haciendo ahora referencia más particularmente a la figura 1, se introduce combustible irradiado de reactor nuclear en la fase 10 de preparación mecánica. Aquí los canales de flujo, balas elevadoras, piezas de nariz y otras partes desmontables, que no contienen combustible, del conjunto de combustible, son separadas. Si se desea, descomposición mecánica del conjunto de barra de combustible, tal como por separación de barras individuales de combustible, también puede ejecutarse. En una ejecución preferida, las barras individuales de combustible son ulteriormente cortadas en secciones cortas de alrededor de tres pulgadas de largo. En otra ejecución preferida del invento, se hace pasar las barras de combustible enteras con la longitud completa, a través de un mecanismo laminador y punzador, que perfora el revestimiento y aplasta en ligera extensión el material de combustible contenido en el elemento de combustible. Cualesquiera de estas últimas dos operaciones están destinadas a incrementar el acceso del ácido disolvente al material de combustible.

El combustible preparado mecánicamente es introducido en la fase de disolución de combustible 12. En esta fase el combustible irradiado es puesto en contacto con un fuerte ácido mineral (tal como ácido nítrico) para disolver el material de combustible, preferentemente dejando el metal de revestimiento (tal como circonio o acero inoxidable)

1
sustancialmente inafectado. Este tratamiento produce una
solución ácida acuosa del uranio y productos transuránicos
de irradiación tales como plutonio y neptunio, y productos
5 de fisión, que pueden ser separados del material de revestimiento no disuelto por decantación, filtración u operaciones similares.

10 La solución ácida acuosa es introducida en la fase de extracción orgánica 14, donde se pone en contacto en contracorriente con un disolvente orgánico. Existe un número de procedimientos conocidos de extracción por disolvente orgánico, adecuados para hacer esta separación, incluyendo el procedimiento Purex, que utiliza una solución de hidrocarburo parafínico de tributil fosfato como disolvente,
15 el procedimiento Redox utilizando éteres de dialquilo como disolvente, y otros. El uranio y transuránicos, tales como plutonio y neptunio, se concentran en la fase de extracto orgánico y son así separados de los productos de fisión, que son sustancialmente todos retenidos en la fase de refinado acuoso ácido.
20

La fase de refinado acuoso de la operación 14 puede someterse a ulterior elaboración. Por ejemplo, puede introducirse en la operación 16 de deshidratación. Aquí los productos de fisión son recuperados en forma sólida para
25 ulterior elaboración o para disponer de ellos. En procedimientos en que el combustible ha sido disuelto en un ácido volátil, tal como ácido nítrico, el refinado acuoso puede ser calentado para evaporar agua y recuperar en una par-

1
te sustancial el ácido para nuevo uso. Los sólidos de pro-
ducto de fisión, que restan, pueden ser calcinados para pro-
ducir una corriente de óxido de producto de fisión sustan-
5 cialmente anhidra.

La fase de extracto orgánico de la operación 14
se introduce en la operación 18 lavadora de extracto orgá-
nico, en que el extracto es puesto en contacto en contracor-
riente con una solución diluída (aproximadamente 0,01 mo-
10 lar) de ácido nítrico. El ácido nítrico diluído barre fue-
ra el neptunio, plutonio y uranio formando un extracto acuoso
conteniendo estos materiales y dejando el disolvente
orgánico para tratamiento en la operación 20 de limpieza de
disolvente y recirculación a la fase de extracción 14.

15 La alimentación de extracto acuoso se introduce
en la fase 22 de ajuste de valencia de plutonio, en que se
introduce un reductor de plutonio termalmente destructible,
tal como ión ferroso de aminoguanidina, semicarbacida, áci-
do ascórbico o sal de hidroxilamina. Preferentemente este
20 reductor es nitrato de hidroxilamina, que es un agente de
acción rápida, termalmente descomponible, que no produce
ningún material residual sólido. El reductor preferido es
introducido para hacer la solución aproximadamente 0,02 mo-
lar en nitrato de hidroxilamina. Éste reduce el plutonio
25 de valencia más alta a una valencia de 3 $[Pu(III)]$ y el
neptunio de valencia más alta a una valencia de 4 $[Np(IV)]$.

La solución así reducida de la fase 22 es intro-
ducida en la operación 24 de concentración de extracto acuoso

1
so. En esta operación la fase de extracto acuoso es rápidamente añadida a una solución hirviente de fuerte ácido nítrico y se concentra por evaporación por un factor de alrededor de dos. Esto hace ineficaz el reductor introducido en la operación 22 y oxida y estabiliza el plutonio como un complejo dehexanittrato aniónico conteniendo Pu (IV). Simultáneamente el neptunio presente es oxidado sustancialmente por entero a valencias mayores que 4 [Np (>IV)], posiblemente una mezcla de Np (V) y Np (VI).

10
La solución estabilizada, así producida, es enfriada aproximadamente a 60°C y se introduce en la operación 26 de intercambio de aniones de plutonio. Aquí la solución se pone en contacto con un lecho de resina de intercambio de aniones del tipo de amina cuaternaria de base fuerte, tal como la disponible comercialmente bajo las marcas comerciales, Permutit SK, Dowex-1, y semejantes. El plutonio [Pu(IV)] es preferencialmente extraído por la resina, y el neptunio [Np (>IV)] y uranio quedan sustancialmente sin afectar y pasan formando un primer refinado acuoso. Subsiguientemente, la resina se lava con ácido nítrico fuerte para separar uranio y materiales de producto de fisión, y el lecho de resina, conteniendo el plutonio, después se trata con ácido nítrico diluido como una primera corriente de elución para producir una corriente de producto de plutonio [Pu (IV)] sustancialmente libre de uranio, neptunio y productos de fisión.

20
25
El primer refinado conteniendo Np (>IV) y uranio

1 se trata después en la operación 28 de ajuste de valencia
de neptunio con un segundo reductor termalmente destructible,
tal como una mezcla de ión ferroso e hidracina, y en canti-
5 dad suficiente para reducir Np ($> IV$) a Np (IV). Simultánea-
mente, cantidades de traza de plutonio no extraído en la fa-
se 26 y que pueden estar presentes en el primer refinado,
se reducen a Pu (III). El así tratado primer refinado es
subsiguientemente mantenido a una temperatura de alrededor
10 de 60°C para hacer ineficaz el segundo reductor y estabili-
zar el neptunio como Np (IV) y para reoxidar y estabilizar
trazas de plutonio como Pu (IV). Un reductor alternativo de
neptunio podría ser semicarbácida.

15 En esta condición y mantenido aproximadamente a la
misma temperatura, el primer refinado reducido estabilizado
se introduce a la operación 30 de intercambio de aniones de
neptunio, donde se pone en contacto con un segundo lecho de
resina de intercambio de aniones del mismo tipo arriba men-
20 cionado y describiendo la operación 26 de intercambio de
aniones de plutonio. En la operación 30, el neptunio como
Np (IV) es preferencialmente extraído por la resina, mientras
que el uranio pasa sustancialmente sin afectar y es descarga-
do como un segundo refinado. La resina así tratada, es sub-
siguientemente lavada con ácido nítrico fuerte, conteniendo
25 ión ferroso e hidracina para separar uranio, plutonio y ma-
teriales de producto de fisión. Después de esto, la resina
lavada es tratada con una segunda corriente de elución com-
prendiendo ácido nítrico diluida desplazando por ello el Np

1 (IV) como una solución de producto sustancialmente libre de plutonio, uranio y productos de fisión.

5 El segundo refinado es después introducido en la zona 32 de deshidratación, donde se calienta para separar agua y ácido residual y para producir un material sólido anhidro, conteniendo el uranio, como trióxido de uranio (UO_3). Los ácidos recuperados se hacen recircular para nuevo uso en el procedimiento. Los sólidos anhidros se descargan de la fase 32 y son introducidos en la operación de fluorinación 34. Aquí el UO_3 es directamente fluorinado con fluor elemental para convertir el UO_3 en hexafluoruro de uranio. El material fluorado es apropiadamente purificado para separar otros fluoruros y producir el hexafluoruro de uranio de punto de ebullición relativamente bajo (alrededor de $55^{\circ}C$) como un producto.

10
15
20
25
30
Haciendo ahora referencia a la figura 2, se muestra un diagrama esquemático de flujo de la parte del procedimiento de este invento correspondiente a las operaciones 22, 24, 26, 28 y 30 en la figura 1. La descripción de la figura 2 se conducirá en la forma de un ejemplo específico del presente invento, aplicado a la nueva elaboración de combustible de reactor de energía del tipo de UO_2 irradiado aproximadamente a 20.000 megawattios días/tonelada de uranio (mwd/t U), que ha sido mecánicamente descompuesto y tratado con ácido nítrico fuerte a temperaturas de ebullición para disolver el material de combustible de UO_2 formando una solución en ácido nítrico, y desde la cual se han separado el

1 plutonio, neptunio y uranio de la masa de los productos de
fisión por extracción de disolvente con un disolvente orgá-
nico, seguido por lavado de disolvente para producir un ex-
tracto acuoso, correspondiente al producto de la operación
5 18 en la figura 1. Las cantidades relativas de uranio, iso-
topos transuránicos y productos de fisión, presentes en el
combustible irradiado arriba mencionado y expresadas como
si estuviesen en forma elemental, son aproximadamente como
sigue:
10

T a b l a 1

U	1.000	kg
Pu	6,9	kg
Np	0,35	kg
Productos de fisión	12	kg

EJEMPLO

En el diagrama de flujo de la figura 2, los prin-
cipales conceptos de equipo ilustrados son el concentrador
40 de alimentación de extracto acuoso provisto de lavador
20 42 de vapor y recalentador 44, refrigerador 46; intercam-
biador de aniones de plutonio 48 provisto de válvulas de ais-
lamiento 50, 52 y 54, dividiendo el intercambiador en la
zona 56 de extracción de plutonio, zona lavadora 58 y zona
60 de elución de plutonio; y cambiador 64 de aniones de nep-
25 tunio provisto de válvulas de aislamiento 66, 68 y 70, di-
vidiendo el intercambiador en zona de extracción de neptu-
nio 72, zona lavador 74 y zona 76 de elución de neptunio.

La corriente de alimentación de extracto acuoso
(producida lavando el extracto orgánico en la operación 18

1
5
10
15
20
25
30

1

de la figura 1) tiene la siguiente composición, estando presentes los materiales anotados en la corriente, como sales de nitrato solubles en agua con sus concentraciones expresadas como si estuviesen en forma elemental:

5

T a b l a 2

Alimentación de Extracto Acuoso

U	90	gramos/litro
HNO ₃	0,2	molar
Pu (IV), (VI)	0,6	gramos/litro
Np (IV), (V), (VI)	0,3	gramos/litro

10

15

20

25

La alimentación de extracto acuoso, a una temperatura de alrededor de 45°C se introduce a través del conducto 80 y válvula en mezcla con una cantidad suficiente de nitrato de hidroxilamina como reductor de plutonio, introducido a través de la tubería 84 controlada por la válvula 86, para aumentar la concentración del reductor en el extracto acuoso hasta alrededor de 0,02 molar. Esta mezcla líquida fluye por la tubería 88 hacia la cima del lavador 42 de vapor, donde pasa descendiendo en contracorriente para elevar corriente de vapor de agua y vapor de ácido nítrico volatilizado en el recalentador 44. Los vapores de la parte superior son condensados en el condensador 90 y retornados en parte a través de la línea 92 y válvula 94, como refluo al lavador 42, y en parte reciclados a través de la tubería 96 y válvula 98.

30

Durante el paso de la mezcla reductora de plutonio-extracto acuoso a través de la tubería 88 y bajando a tra-

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

vés del lavador 42 de vapor, se completan la reducción de plutonio a Pu (III) y la reducción de neptunio a Np (IV), reacciones que, bajo estas condiciones, requieren un tiempo, que puede variar desde alrededor de 3 hasta alrededor de 10 minutos y con una concentración de ácido no excediendo de alrededor de 2 molar. Esta reducción se podría realizar en cualquier equipo adecuado de reacción, y en todo caso tiene que dejarse proseguir hasta completamiento, antes de la introducción de la mezcla de reductor de plutonio-extracto acuoso, rápidamente dentro de la corriente de fondos de concentrador de alta acidez, recirculada en el recalentador-hervidor 44.

Haciendo recircular a través del recalentador 44 y tuberías 100, 102 y 104 junto con efluentes de lavado altamente ácidos de plutonio y neptunio, hechos circular en ciclo de nuevo a través de la tubería 108, la corriente de fondos de concentrador se mantiene a temperatura de ebullición, en este ejemplo aproximadamente a 110°C y teniendo aproximadamente la siguiente composición:

T a b l a 3

Fondos de concentrador

U	180	gramos/litro
HNO ₃	7	molar
Pu (IV)	1,2	gramos/litro
Np (>IV)	0,06	gramos/litro

Cuando la mezcla reductora de plutonio-extracto acuoso pasa descendiendo desde el lavador de vapor 42 y es rápidamente

1

mezclada con la corriente de fondos de concentrador de ácido nítrico 7 molar en ebullición, se destruye el reductor, el ácido nítrico 7 molar oxida el neptunio presente para formar Np ($> IV$), y oxida y estabiliza el plutonio como Pu (IV). El concentrado así estabilizado se separa a través de la tubería 110 y válvula 112 y se enfría hasta alrededor de 60°C en el refrigerador 46. En esta condición, el concentrado está en condición para la separación de plutonio desde el neptunio y uranio en el intercambiador 48 de aniones de plutonio. La concentración de ácido nítrico, mantenida en el recalentador 44 es de importancia crítica para el ajuste con éxito de las valencias de plutonio y neptunio. Para este fin la acidez de la corriente de fondos del concentrador del recalentador tiene que ser suficiente para formar los complejos de hexanitrito de plutonio, especialmente por lo menos 4 molar, en ácido nítrico y con preferencia alrededor de 7 molar.

5

10

15

20

25

30

Ambos intercambiadores de aniones 48 y 64, mostrados en la figura 2, tienen equipo de contacto de lecho de resina de intercambio de aniones comercialmente disponible, semi-continuo, aunque también podría utilizarse equipo de lecho de resina estacionario. Este equipo no se describirá ulteriormente en detalle, excepto para observar, que en funcionamiento las diferentes corrientes de fluido fluyen a través de las zonas de contacto individuales (56, 58 y 60; 72, 74 y 76) mientras que las válvulas de aislamiento (50, 52 y 54; 66, 68 y 70) están cerradas y el lecho de resina

1

es estacionario, que por medios no mostrados el lecho de resina puede ser movido por un importe predeterminado periódicamente en una dirección en el sentido contrario a la marcha de las agujas del reloj (según se ilustra el equipo en la figura 2) mientras que terminan los flujos de fluido y las válvulas de aislamiento están abiertas, y que a continuación del cierre de las válvulas de aislamiento los flujos de fluido se reanudan, procurando así un sistema semi-continuo de extracción, lavado y elución.

5

10

La corriente de fondos de concentrado, teniendo la composición dada en la Tabla 3, se introduce a través de la tubería 100 y se hace pasar a través de la zona 56 de extracción de plutonio del intercambiador de aniones 48. El plutonio es extraído por la resina en sustancia cuantitativamente, formando un primer refinado, que es descargado a través de la tubería 112 y válvula 114 y se envía como alimentación al intercambiador 64 de aniones de neptunio. Esta corriente tiene la siguiente composición:

15

Tabla 4

Primer refinado

U	165	gramos/litro
HNO ₃	6,5	molar
Pu	trazas	
Np (> IV)	0,06	gramos/litro

20

La resina presente en la zona lavadora 58, previamente cargada con plutonio, al paso a través de la zona de extracción 56, es barrida con ácido nítrico 6 molar a una

25

30

1 temperatura de 60°C y se introduce a través de la tubería
116 y válvula 118 para quitar cantidades de trazas de ura-
nio y productos de fisión adquiridos en la zona de extrac-
5 ción 56. El resultante efluente de barrido de plutonio es
separado de la zona barredora 58 a través de la tubería 120
y válvulas 122 y se hace retornar a través de la tubería
108 para tratamiento en el recalentador de caldera 44.

10 La resina presente en la zona 60 de elución de
plutonio, sustancialmente libre de contaminante, se pone en
contacto con ácido nítrico molar de 0,6 como primera corrien-
te de elución a una temperatura de alrededor de 60°C intro-
ducida a través de la tubería 124 y válvula 126. Esta eluye
15 el plutonio desde la resina y produce a través de la tube-
ría 128 y válvula 130 un efluente de elución acuoso, que es
la solución de producto de plutonio teniendo la siguiente
composición:

T a b l a 5

Solución de producto de plutonio

20	Pu	15	gramos/litro
	HNO ₃	4,5	molar

25 La corriente puede ser ulteriormente tratada en un concen-
trador, no mostrado, amejándose el equipo al recalentador
44, para producir una solución acuosa de nitrato de pluto-
nio de aproximadamente 250 gramos/litro de concentración.

30 La primera solución de refinado, producida de la
zona 56 de extracción de plutonio y teniendo la composición
dada en la Tabla 4 y a una temperatura de alrededor de 60°C

1 se combina en la línea 112 con un reductor de neptunio in-
troducido a alrededor de 20°C a través de la tubería 132 y
válvula 134. El reductor tiene la siguiente composición:

5 T a b l a 6

Reductor de neptunio

Ión ferroso	1	molar
Nitrato de hidracina	2	molar
HNO ₃	1	molar

10 La cantidad de reductor de neptunio así añadida, se contro-
la para reducir todo el Np (> IV) a Np (IV), lo que puede
hacerse manteniendo una concentración de reductor de aproxi-
madamente 0,02 molar en la mezcla. Esto también reduce cual-
quier plutonio presente a Pu (III) pero a la temperatura de
15 funcionamiento de 60°C el reductor es finalmente destruido
después de lo cual el plutonio se reoxida a Pu (IV) en la
solución. Sin embargo, el neptunio permanece como Np (IV).
El primer refinado, así tratado, después se introduce como
alimentación a través de la tubería 112 al intercambiador
20 64 de aniones de neptunio.

Este intercambiador es esencialmente idéntico en
estructura y funcionamiento al intercambiador de aniones de
plutonio arriba descrito. El segundo refinado se descarga
desde la zona 72 de extracción de neptunio a través de la
25 tubería 136 y válvula 138, siendo una solución acuosa de
ácido nítrico de nitrato de uranilo teniendo aproximadamen-
te la siguiente composición:

T a b l a 7

Solución de producto de uranio

(Segundo refinado)

U	160	gramos/litro
HNO ₃	6,3	molar
Ión férrico	0,02	molar

Esta corriente puede ser ulteriormente tratada en un concentrador, no mostrado, pareciéndose el equipo al recalentador 44, para producir una solución acuosa de nitrato de uranio de aproximadamente 1000 gramos/litro de concentración.

Una solución barredora de ácido nítrico de alrededor de 60°C y que tenga aproximadamente la siguiente composición, se introduce en la zona barredora 74 a través de la tubería 140 y válvula 142:

T a b l a 8

Barrido de neptunio

Ión ferroso	0,02	molar
Hidracina	0,04	molar
HNO ₃	6	molar

y produce a través de la tubería 144 y válvula 146, un efluente de barrido de neptunio, que se hace retornar a través de la tubería 108 al recalentador 44.

La así cargada y barrida resina en la zona de elución 76 se pone en contacto a una temperatura de alrededor de 60°C con ácido nítrico 0,6 molar como una corriente de elución introducida a través de la tubería 148 y válvula 150 y produce a través de la tubería 152 y válvula 154, la solución de producto de neptunio teniendo la siguiente solución aproximada.

T a b l a 9

Solución de producto de neptunio

Np	1,2	gramos/litro
HNO ₃	3	molar.

Esta solución de producto puede ser tratada ulteriormente en un concentrador no mostrado, pareciéndose el equipo al recalentador 44 para producir una solución acuosa de nitrato de neptunio de aproximadamente 40 gramos/litro.

N O T A . -

=====

La presente patente de adición, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Mejoras en la patente principal N^o 294.442, por "Procedimiento de regeneración de combustibles para reactores nucleares irradiado" comprendiendo la presente patente de adición un procedimiento para recuperar neptunio de una solución acuosa de neptunio y plutonio, caracterizado porque comprende las operaciones de reducir el plutonio al estado de valencia de Pu (III) en concentraciones de ácido por debajo de alrededor de 2 molar, oxidando y estabilizando el plutonio en el estado de Pu (IV) y oxidando el neptunio al estado de Np (>IV), incrementando rápidamente la concentración de ácido hasta por encima de alrededor de 4 molar, poniendo en contacto la solución acuosa, así estabilizada, con una resina de intercambio de aniones para extraer el pluto-

1
5
nio Pu (IV) y producir una solución de resinado conteniendo el neptunio no extraído Np (IV), eluyendo el plutonio de dicha resina de intercambio de aniones, y recuperando el neptunio desde dicho refinado.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la reducción de plutonio a Pu (IV) se efectúa añadiendo a dicha solución acuosa un reductor termalmente destructible.

10
3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque dicho reductor es nitrato de hidroxilamina.

15
4.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque la oxidación y la estabilización del plutonio en el estado de valencia Pu (IV) y la oxidación de neptunio al estado de valencia Np (>IV) se realizan introduciendo rápidamente la mezcla de dicha solución acuosa y de dicho reductor termalmente destructible, dentro de ácido nítrico en ebullición aproximadamente 7 molar.

20
25
5.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la recuperación de neptunio de dicho refinado se efectúa reduciendo el neptunio al estado de valencia de Np (IV), poniendo en contacto el refinado, así reducido, con una segunda resina de intercambio de aniones para extraer el neptunio Np (IV) y producir una segunda solución de refinado, sustancialmente libre de plutonio y neptunio y eluyendo el neptunio extraído desde dicha segunda resina de intercambio de aniones.

30
6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque la reducción de neptunio se efectúa añadiendo

1 a dicho primer refinado un reductor termalmente destructible.

7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque dicho reductor termalmente destructible es una solución de ácido nítrico de ión ferroso e hidracina.

5 8.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque dicha solución de refinado contiene uranio y cantidades en trazas de producto de fisión, en combinación con las operaciones de deshidratar dicho segundo refinado y producir una mezcla de óxido de uranio y cantidades de trazas de óxidos de producto de fisión, fluorinando directamente dicha mezcla de óxidos con fluor elemental y separando hexafluoruro de uranio desde los fluoruros del producto de fisión.

10 9.- Mejoras en la patente principal Nº 294.442 por "Procedimiento de regeneración de combustibles para reactores nucleares irradiado".

15 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de veinticuatro hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20 Madrid, a 15 NOV. 1967

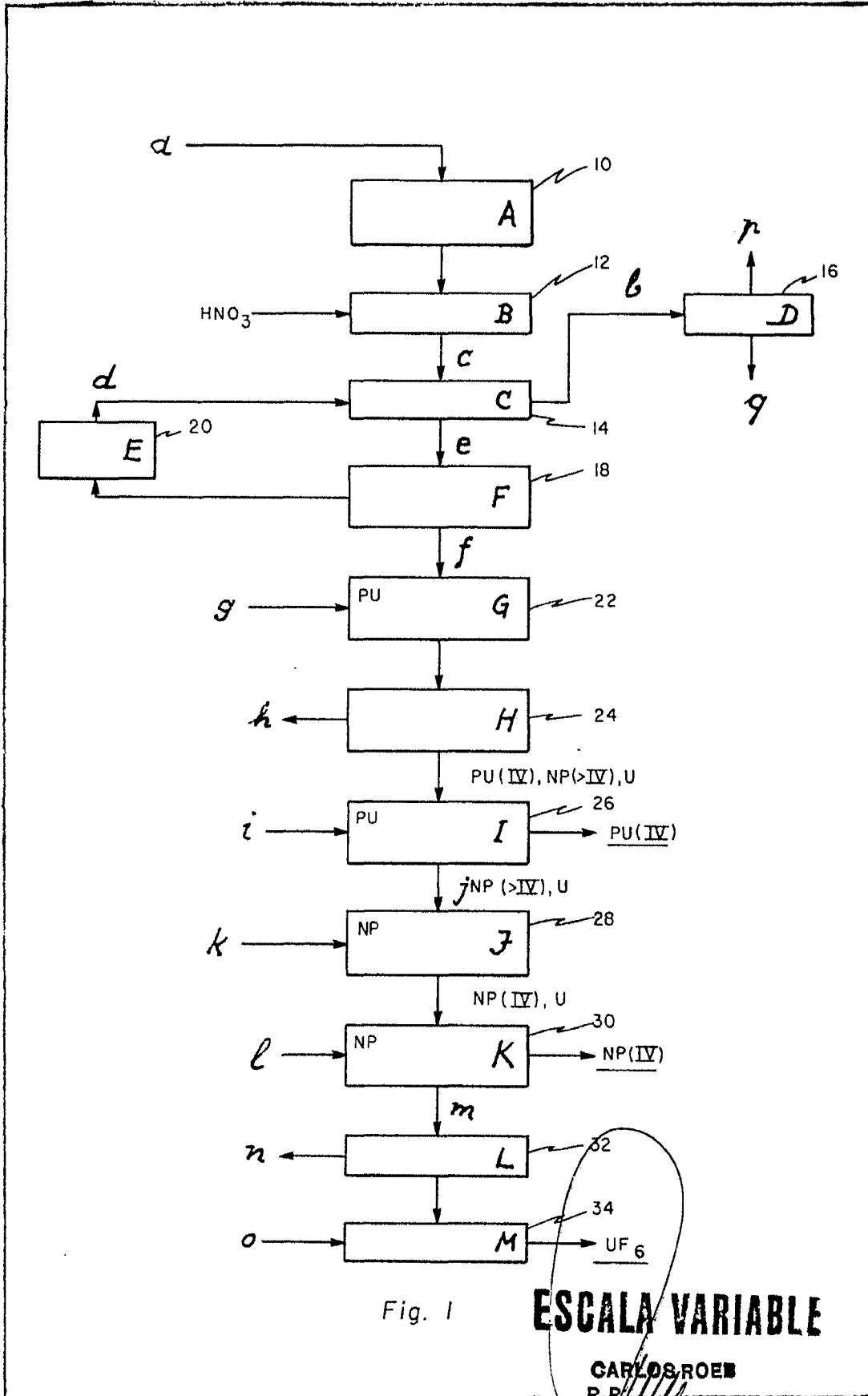
CARLOS ROEB

P.



25

30



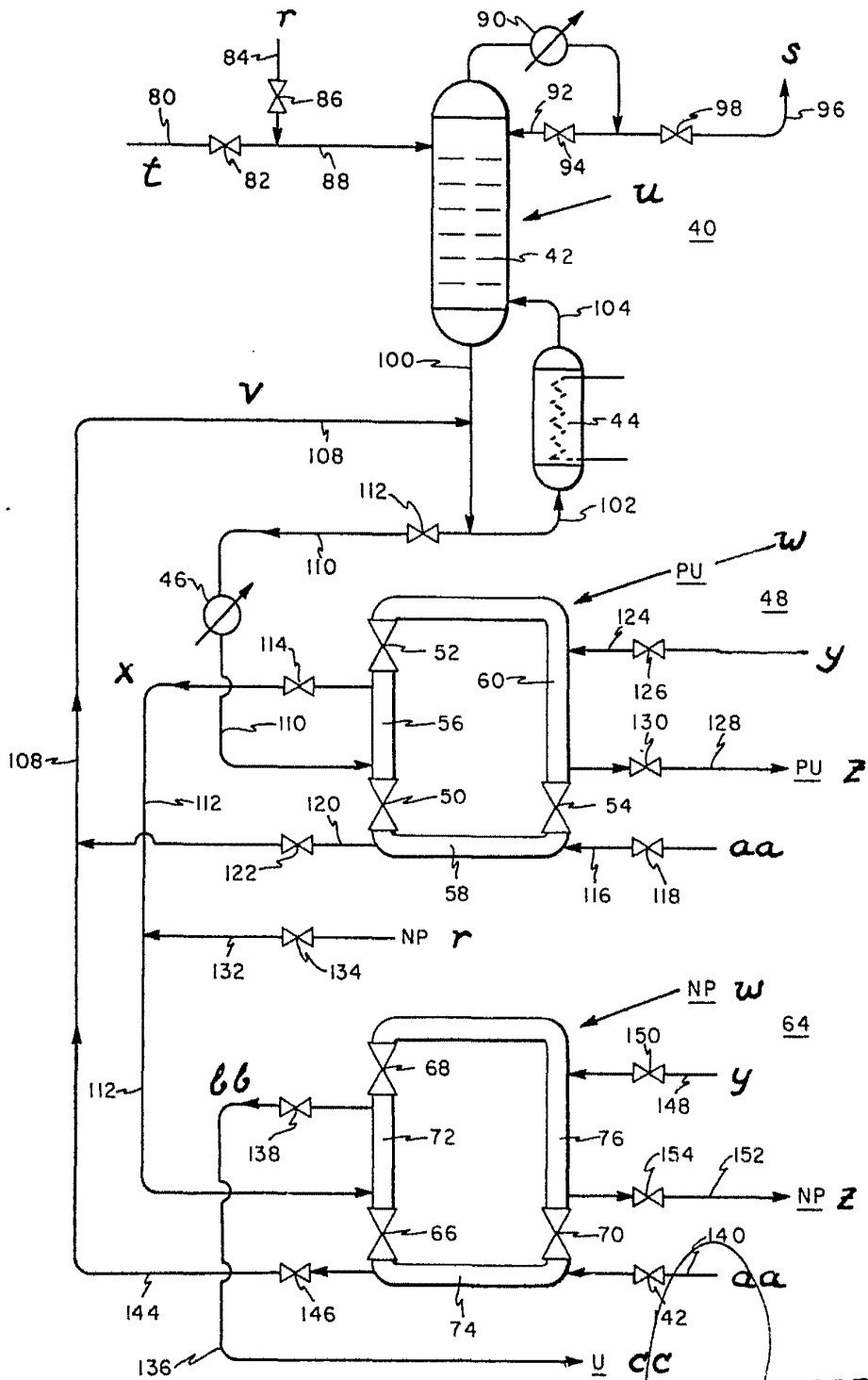


Fig. 2

ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P.R.