

Int. Cl.	B01G; C01G
----------	------------

Memoria Descriptiva

sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN SELECTIVA DE METALES
DE SUS SOLUCIONES ACUOSAS.

Solicitante COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA NUCLEARE - CNEN,
entidad italiana, residente en Viale Regina
Margherita 125, ROMA, Italia

21 NOV. 1977

La presente invención se refiere en general a la aplicación de ácidos hidroxámicos liposolubles con estructura neo como extractores selectivos, en tecnologías nucleares y convencionales con fines de recuperación, separación, purificación de metales en solución y conser-

5.

vación de soluciones de sales metálicas en soluciones de sales de estos mismos metales con aniones diferentes. En particular, el objeto de la presente invención consiste en presentar un procedimiento para la purificación

5. del uranio natural o enriquecido, procedente de instalaciones de retratamiento de elementos de combustible irradiado, de trazas de plutonio, de neptunio, de circonio, de culombio y de hierro.

10. Como ya se conoce, el problema de la purificación final del uranio reviste una gran importancia porque, si en el transcurso de los diferentes ciclos de un proceso de retratamiento no es posible alcanzar la descontaminación deseada, es necesario recurrir a otros procedimientos de purificación, con el fin de llevar el producto terminado a los límites específicos adoptados.

15. Estos límites específicos establecen en efecto que la actividad alfa que deriva del plutonio y de otros elementos transuránicos debe ser inferior a 15.000 dis/sec. por gramo de uranio recuperado, mientras que la actividad beta-gamma debida a los productos de fisión debe estar
20. contenida en límites que no sobrepasen tres veces la actividad del producto en equilibrio de desintegración radioactiva.

25. El producto terminado debe además estar desprovisto de otros elementos no radioactivos tales como V, Cr, Mo, W, S, Fe, halógenos, B, Nb, Ti, Ta.

30. Los procedimientos finales de purificación previstos en los esquemas químicos de tratamiento se basan generalmente en el empleo de columnas con gel de sílice o de resinas intercambiadoras. Sin embargo, las columnas

con gel de sílice se emplean sobre todo para reducir la contaminación del producto terminado debida al circonio y al culombio-95, dichas columnas se demuestran ineficaces cuando se trata de eliminar trazas de otros elementos indeseables.

5.

Los procedimientos que emplean resinas de intercambio iónico (aniónico) se utilizan por el contrario habitualmente para el tratamiento final de purificación del plutonio, del uranio y de los productos de fisión. Estos procedimientos exigen un acondicionamiento meticuloso del plutonio con valencia 4 por adición de sustancias extrañas y de concentraciones de ácido nítrico del orden de 7 N en HNO_3 .

10.

La obtención de una solución de nitrato de uranio de "pureza nuclear", como producto del retratamiento de elementos de combustible irradiados, depende por tanto exclusivamente del funcionamiento perfecto del proceso empleado que consiste generalmente en varios ciclos de extracción en contracorriente con un disolvente apropiado.

15.

20.

Como consecuencia la eliminación de trazas eventuales de emisores alfa y de otros elementos indeseables de soluciones de uranio natural o enriquecido parecía hasta el presente irrealizable, a menos de recurrir a otros ciclos de purificación.

25.

Uno de los objetos de la presente invención es por tanto el empleo de ácidos neoalquilhidroxámicos como agentes intercambiadores de iones en procedimientos de extracción líquido-líquido para la recuperación, la separación, la purificación de metales en solución y la con-

30.

versión de soluciones de sales metálicas en soluciones de sales de los mismos metales con aniones diferentes. La ventaja principal de este método consiste en el hecho de que se efectúa la extracción en un solo estadio entre dos soluciones en tiempos cortos y de una manera selectiva, con relación a los iones, controlable por regulación del pH y de la concentración del ácido hidroxámico.

5.

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para obtener, por extracción selectiva, a partir de una solución de uranio, procedente del retratamiento de combustible irradiado y que contiene plutonio, productos de fisión y otros metales indeseables, una solución de uranio nuclealmente puro, método en el que se emplea como intercambiador de iones el ácido neotridecanohidroxámico. Este método presenta la ventaja de no exigir para soluciones acidificadas con ácido nítrico la introducción de sustancias extrañas necesarias para mantener la valencia 4 del plutonio.

10.

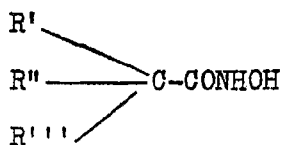
15.

20.

Esta ventaja se basa en la doble propiedad de los ácidos hidroxámicos liposolubles como agentes acomplejantes de acción selectiva elevada y como sustancias capaces de dar lugar a reacciones de óxido-reducción.

25.

Los ácidos neohidroxámicos, que según la presente invención se utilizan como agentes intercambiadores de iones, tienen, en su fórmula de estructura, su función hidroximínica enlazada a un átomo de carbono terciario, es decir:



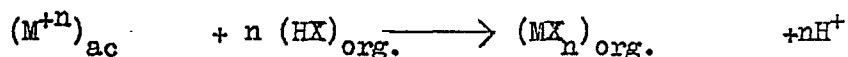
Si los radicales R', R'' y R''' son suficientemente largos y ramificados (de forma que el número total de átomos de carbono en la molécula sea como máximo 10), la estructura particular de la molécula confiere a estos

5. compuestos una solubilidad completa en todos los disolventes orgánicos, una solubilidad en la fase acuosa muy limitada y, como consecuencia, para los disolventes no miscibles con el agua, determina coeficientes de reparto muy favorables para un empleo en la extracción líquido-líquido.
- 10.

Por las mismas razones estructurales, los ácidos neohidroxiámicos presentan una estabilidad elevada con relación a la hidrólisis y al ataque de agentes químicos.

15. Estas características de solubilidad y de estabilidad diferencian estos compuestos de otros ácidos hidroxiámicos incluso N-sustituídos (por ejemplo de los ácidos de tipo benzo-hidroxiámicos, aceto-hidroxiámicos, n-octano-hidroxiámicos, n-dodecil-hidroxiámico, N-fenil-benzo-hidroxiámico).

20. Los ácidos neo-álquil-hidroxiámicos, disueltos en disolventes apropiados se comportan como intercambiadores catiónicos líquidos con selectividad de acción a los iones metálicos que depende del pH de las soluciones acuosas y de la concentración del ácido neo-hidroxiámico, según el
25. esquema de reacción siguiente:



- Las soluciones acuosas tratadas con ácidos neohidroxiámicos no quedan contaminadas más que por trazas de C y de N, lo que constituye una gran ventaja en el caso
30. de empleo en procedimientos en los que el producto final

debe estar desprovisto de elementos indeseables (P, S, As etc.).

Los iones metálicos extraídos pueden ser recuperados cuantitativamente en soluciones acuosas con regeneración simultánea del disolvente, que, merced a la grave estabilidad química del ácido neo-hidroxámico, es utilizable para otros procedimientos de extracción.

5. La reextracción del ion metálico en fase acuosa puede efectuarse por medio de ácidos minerales o de ácidos orgánicos de diferente naturaleza. A través de este procedimiento es fácil convertir al ión metálico antes de efectuar la extracción con otro tipo diferente.

10. Así una solución de nitrato de uranilo puede convertirse simplemente en una solución incluso más concentrada de sulfato, cloruro, acetato, fluoruro de uranilo, sin ninguna contaminación por parte del anión original. Puesto que los ácidos hidroxámicos son acil-derivados de la hidroxilamina, presentan, aunque en una forma más atenuada las propiedades reductoras bien conocidas de la propia hidroxilamina. Esto significa que los ácidos neo-hidroxámicos, con relación a otros intercambiadores catiónicos líquidos, se encuentran en la condición singular de poder actuar al mismo tiempo como extractores y como reductores.

15. En el caso de iones metálicos que pueden presentar varios estadios de valencia, su acción es doble como consecuencia: por un lado como reductores, tienden a llevar los estadios de valencia superiores a estadios de valencia inferiores, por otro lado, como complejantes-extractores, tienden a estabilizar el estado de valencia con

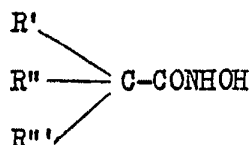
20.

25.

30.

el que son capaces de formar los complejos más estables y más susceptibles de ser extraídos.

5. Para alcanzar de una forma satisfactoria los fines de la presente invención se emplea un ácido particular neohidroxiámico, es decir el ácido neo-tridecano-hidroxiámico, cuya fórmula es:



en la que $R' + R'' + R''' = C_{11}H_{25}$.

10. Para prepararle se ha seguido un método de preparación ya conocido para obtener los ácidos hidroxiámicos en general. Según este método un mol de ácido neo-tridecanoico se hierva, hasta que se produce el reflujo, con dos moles de $SOCl_2$; 100 g de cloruro ácido destilado se tratan con 60 g de clorhidrato de hidroxilamina en piridina bajo
15. vigorosa agitación refrigerando la mezcla de reacción. Tras 48 horas de agitación a la temperatura ambiente se destila bajo vacío lo mayor posible parte de la piridina. Es preciso añadir al residuo 200 ml de n-heptano y 100 ml de agua.

20. Tras agitación se separa la fase acuosa, se lava la fase orgánica con cantidades de 100 ml de HCl 1M y finalmente con un volumen igual de $NaHCO_3$ saturado.

25. Tras tratamiento con $NaSO_4$ anhidro el disolvente se elimina completamente a una presión reducida; se obtiene un aceite amarillo muy viscoso que tiende lentamente a transformarse en un sólido blanco céreo. La cantidad total es del 80 %.

En la tabla 1 se dan algunos datos característicos del ácido neo-tridecano hidroxiámico.

T A B L A 1

Características del ácido neo-tridecano hidroxámico

peso molecular medio		233 ± 6
constante de ionización a 25°C		pka = 10,08
coeficiente de reparto para fases acuosas con pH entre 0-9 de solución 0,1M	a) xileno $D_a^0 = 280$ b) heptano $D_a^0 = 95$ c) cloro- formo $D_a^0 = 860$	
estabilidad química por ácidos (agitación continua, relación de fases 1:1, solución 0,1M)	HCl 1-10M H ₂ SO ₄ 1-5M HClO ₄ 1-5M HNO ₃ 1-5M*	ninguna variación de título después de un mes
estabilidad a los agentes oxidantes sobre soluciones 0,1M	Ce ⁺⁴ MnO ₄	disminución gradual del título
	HNO ₂	oxidación completa en 1 minuto

* En ausencia de HNO₂

En la tabla 2 que sigue se han reflejado los valores mínimos de pH por encima de los cuales es posible efectuar una extracción cuantitativa de los iones metálicos con una solución 0,1M de ácido neo-tridecano-hidroxámico en xileno.

5. A continuación se pueden obtener excelentes separaciones controlando cuidadosamente el pH de las fases acuosas.

10. En el caso de soluciones acuosas fuertemente ácidas, el control del pH resulta superfluo, se tiene la posibilidad de efectuar extracciones de una manera simple o selectiva.

En varios casos, la extracción de fase orgánica va acompañada de la aparición de intensas coloraciones que pueden permitir una determinación cuantitativa directa del metal extraído.

T A B L A 2

5. Comportamiento extractivo de una solución 0,1M de ácido neo-tridecano-hidroxámico con relación a ciertos iones metálicos.

pH mínimo de la fase acuosa para una extracción del 100 % relación 1:1	Iones metálicos extraídos (los iones extraídos dan coloraciones visibles en fase acuosa)
0	<u>Zr(IV)</u> , <u>Nb(V)</u> , <u>Fe(III)</u> , <u>Pu(IV)</u> , <u>Np(IV)</u> , <u>Ti(IV)</u> , <u>V(V)</u> , Hf(IV), Po(IV), Ta (V)
≥ 2	U(IV), Th(IV), Pa(V), Bi(III)
≥ 4	<u>U(VI)</u> , <u>Cu(II)</u> , <u>Cr(III)</u>
≥ 6	Tierras raras (III), Am(III) <u>Ni (II)</u> , Pb(II), Y(III)
≥ 9	Ca, Sr, Ba, Ra(II)

10. La extracción de los iones metálicos se produce en cualquier caso con una cinética muy rápida, contrariamente a lo que se produce con otros intercambiadores de cationes líquidos (por ejemplo el tenoiltrifluoracetona) con relación a los cuales los compuestos descritos presentan también la ventaja de alcanzar en varios casos extrac-

ciones elevadas de metal extraído.

La concentración del ácido hidroxámico a emplear en los procedimientos de separación y/o de recuperación está ligada a la cantidad de metal a extraer.

5. Si el elemento a recuperar se encuentra en cantidades macroscópicas, la concentración del ácido neo-alquil-hidroxámico puede ser elevada hasta valores de 1-2M.

- Si el elemento a recuperar no se encuentra en cantidades macroscópicas, entonces es posible efectuar extracciones cuantitativas diluyendo el ácido hidroxámico hasta que se obtengan concentraciones del orden de 0,001M (tabla 3).
- 10.

T A B L A 3

- Coeficientes de reparto de algunos iones metálicos con soluciones diluidas de ácido neo-tridecano-hidroxámico.
- 15.

Ión metálico	Concentración de ácido neo-hidroxámico en xileno (M)	Coeficiente de reparto de HNO_3 1M
Fe $+++$	$4 \cdot 10^{-2}$	30
Zr $+4$	$1 \cdot 10^{-2}$	80
Nb $+5$	$1 \cdot 10^{-3}$	20
Pu $+4$	$1 \cdot 10^{-2}$	45

- Sobre la base de lo que precede, explotando las características del ácido neo-tridecano hidroxámico, se han puesto a punto los procedimientos siguientes:
- 20.

1.- Procedimiento para la purificación del uranio (natural o enriquecido) de trazas de plutonio,

neptunio, circonio, culombio por medio de ácido neo-tri-decano-hidroxiámico.

5. Este procedimiento está basado sobre las propiedades extractivas del ácido neo-tridecano-hidroxiámico descritas precedentemente. En efecto si se examina la tabla 2 la posibilidad de una neta separación del Pu, Np, Fe, Zr, Nb del uranio aparece evidente.

10. Si se tratan soluciones de uranio con concentraciones del orden de 150 g/l con acidez nítrica de hasta 5M con el ácido neo-tridecano-hidroxiámico 0,1M en diluyentes aromáticos, se obtienen factores de separación Pu-U del orden de $10^4 - 10^5$, Zr - U 10^6 , Nb-U 10^6 , Np-U 10^3 para un solo contacto.

15. Productos de corrosión eventuales tales como Fe^{+3} , V^{+5} y Ti^{+4} y Ta^{+5} se eliminan al mismo tiempo del uranio con factores de separación superiores a 10^3 .

20. La cinética de extracción es generalmente muy rápida, excepto en el caso del Pu y del Np a estados de valencia superiores. En este caso el ácido neo-hidroxiámico, como ya se ha descrito, juega la importante propiedad de reconducir todos los estados de valencia hacia el estado tetra con el cual está en condiciones de formar los complejos más estables susceptibles de ser extraídos.

25. A continuación se darán algunos ejemplos del procedimiento en cuestión que se han efectuado a temperatura ambiente.

EJEMPLO 1

30. Se emplean 50 ml de una solución orgánica de ácido tri-decano-hidroxiámico 0,1M en xileno para descontaminar 250 ml de una solución de nitrato de uranilo de

plutonio (IV).

La composición de la solución acuosa es la siguiente:

	Nitrato de uranilo	0,5M
5.	Acido nítrico	5,0M
	Plutonio	10^{-4} M

Se añaden a esta solución 2-3 ml de una solución acuosa de urea 1M y sucesivamente la solución orgánica del ácido hidroxámico.

10. Se agita durante 10 minutos. Tras clarificación de la emulsión la fase acuosa del nitrato de uranilo queda desprovista de actividad alfa debida al plutonio.

EJEMPLO 2

15. Se aplica el mismo procedimiento del ejemplo 1 en presencia de plutonio (VI) con una solución de la composición siguiente:

	Nitrato de uranilo	0,55M	
	Acido nítrico	5,0M	
	Pu total	10^{-4} M	
20.			Pu(IV) 25%
			Pu(VI) 75%

Tras haber agitado durante 1 hora a 25°C, la solución acuosa resulta desprovista de plutonio.

EJEMPLO 3

25. Se opera según las mismas modalidades en presencia de Zr-95 y de Nb-95. Empleando 50 ml de solución acuosa de composición:

	Nitrato de uranilo	0,5M
	Acido nítrico	3,0 - 5,0M
	Zr-95 (Nb-95)	25.000 cpm/ml.

30. Se añaden 100 microlitros de solución de urea

1M y se agita durante 10 minutos con 10 ml de solución de ácido neo-tridecano-hidroxiámico 0,1M en xileno.

La solución acuosa resulta desprovista de la actividad gamma debida al Zr-Nb-(95).

5. EJEMPLO 4

Se opera como en el ejemplo 3 en presencia de Pu y de Zr-95 (Nb-95). Tras haber agitado durante 10 minutos con una solución orgánica de ácido tri-decano-hidroxiámico 0,1M en xileno, la solución acuosa resulta desprovista de Pu(IV) y de Zr-95(Nb-95).

Tras 1 hora todo el Pu resulta eliminado.

EJEMPLO 5

Este ejemplo se efectúa como en el ejemplo 1 con una solución de Np 10^{-3} M y una solución de Pu 10^{-4} M.

15. Tras 1 hora la fase orgánica contiene todas las actividades alfa debidas a los dos contaminantes.

EJEMPLO 6

20. Se opera sobre 50 ml de solución 0,5M de nitrato de uranilo que contiene trazas de Fe^{+3} , V^{+5} , Ti^{+4} , en las siguientes concentraciones:

Fe^{+3}	$3 \cdot 10^{-3}$ M
N^{+5}	$1 \cdot 10^{-3}$
Ti^{+4}	$1 \cdot 10^{-3}$
HNO_3	1 M

25. Si se emplean 20 ml de ácido tri-decano-hidroxiámico 0,1M en xileno, tras haber agitado durante 15 minutos la solución de uranio resulta desprovista de los citados iones.

30. Se subraya en los ejemplos 1 y 2 que mientras que la descontaminación completa de una solución de ni-

trato de uranilo de plutonio, se produce rapidamente si el estado de valencia del plutonio es 4, soluciones que contienen además Pu(IV) e incluso Pu(VI) exige un tiempo de agitación más largo.

5. La velocidad de reducción del Pu(VI) depende esencialmente de la acidez de la solución y de la temperatura a la cual se opere, lo que hace que, eligiendo oportunamente estos parámetros, se pueda reducir notablemente el tiempo necesario para una eliminación completa de todas las especies de contaminantes.

10. Las pérdidas de uranio en los procedimientos de purificación descritos son de cualquier modo despreciables, porque un solo lavado con HNO_3 1M de la fase orgánica reduce la concentración del uranio en un factor de 10^3 sin eliminar los otros iones extraños.

15. Si se utiliza un litro de ácido neo-tridecano-hidroxiámico 0,1M se está en condiciones de purificar más de 100 litros de solución 0,7 M de nitrato de uranilo de Pu, Np, Zr, Nb contenidos al nivel de trazas (10^{-5} M) previendo que se impida la oxidación del extractor por parte del ácido nitroso que puede siempre estar presente en soluciones que contienen ácido nítrico y/o fuertes cantidades de nitratos con pequeñas adiciones de hidroxilamina, hidrazina o urea a la fase acuosa.

20. La regeneración de las soluciones orgánicas puede efectuarse por medio de lavados con HF 1M que eliminan todos los iones extraños restabilizando completamente el disolvente, en su integridad.

25. El dispositivo utilizado para la extracción puede estar constituido por un simple contactor monostadio
- 30.

para tratamientos discontinuos, o bien por un multiestadio con sección de lavado y de recirculación del disolvente con capacidades de trabajo muy elevadas.

5. 2.- Procedimiento que tiene por objeto la recuperación de plutonio y de neptunio y de productos de fisión de líquidos contaminados o de residuos de tratamientos.

10. La utilización de los extractores descritos permite efectuar el tratamiento de soluciones que contienen alfa emisores (Pu-Np), bien con el fin de llegar a descontaminaciones de líquidos, bien con el fin de recuperar los citados iones cuando la operación se revela económicamente ventajosa.

15. Este método puede aplicarse también a la extracción y a la recuperación eventual de los productos de fisión.

20. Las modalidades de empleo de los ácidos neo-hidroxiámicos en procedimientos extractivos líquido-líquido para alcanzar estos fines son en cualquier caso análogos a los descritos precedentemente (ver procedimiento 1).

EJEMPLO 7

A 10 ml de una solución que contiene productos de fisión de la composición:

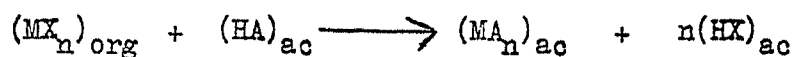
	HNO ₃	2M	
25.	Pu(IV+VI)	5.10 ⁻⁴ M	
	Np(IV+VI)	3.10 ⁻³ M	
	Sr-90 (Y-90)		
	Cs-137		
	Ce-144 (Pr-144)		actividad β total = 1,5.10 ⁶
30.	Ru-106 (Rh-106)		cpm/ml

Se añade 0,1 ml de solución 1M de urea y sucesivamente 10 ml de ácido neo-tridecano-hidroxiámico 0,1M en xileno o en solvesso 100 (denominación comercial de una mezcla de trimetilbencenos). Tras haber agitado durante 1 hora la actividad alfa debida al Pu y al Np está completamente extraída en fase orgánica con descontaminación completa de los beta emisores.

3.- Procedimientos de conservación y/o de concentración de solución de iones metálicos en solución a través del empleo de ácidos neo-hidroxiámicos.

De lo que precede resulta que el empleo de los ácidos neo-hidroxiámicos en procedimientos de conservación del anión asociado con el ión metálico en otro de naturaleza diferente, es realizable sin que sea necesario recurrir a artificios particulares.

En general, no importa cual ión metálico que se extrae en fase orgánica pueda ser reextraído con ácidos minerales u orgánicos efectuando de tal forma al mismo tiempo el intercambio iónico y una concentración de este último que depende de la relación de fases según la reacción:



con M^{+n} el ión metálico y A el anión del ácido correspondiente.

La condición para obtener una reextracción cuantitativa puede realizarse bien tratando la solución orgánica con soluciones acuosas cuyo pH sea inferior al menos en dos unidades al pH mínimo necesario para la extracción completa del ión en fase orgánica, bien empleando soluciones acuosas que contengan aniones fuertemente acomplejados,

EJEMPLO 8

Se añaden 10 ml de solución 2M de acetato sódico a 50 ml de una solución de nitrato de uranilo 0,1M en HNO_3 0,25M.

5. Se añade a la solución así tamponada 50 ml de ácido tri-decano-hidroxámico 0,5M en solvesso 100 y se agita durante 15 minutos. La solución orgánica contiene todo el uranio.

8.a)

10. 10 ml de la solución orgánica se tratan con 2 ml de H_2SO_4 1M. Tras 2 minutos la solución acuosa está constituida por sulfato de uranilo puro 1M.

8.b)

15. Una porción de 10 ml de la solución orgánica se trata con 2 ml de HCl 2M. La solución acuosa tras agitación y centrifugación está constituida por UO_2Cl_2 1M.

8.c)

20. En otros 10 ml de la solución orgánica que contiene el uranio se añaden 2 ml de HF 2M. La solución acuosa, tras descontaminación, está constituida por UO_2F_2 puro 1M.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia con el nº 48741A/71

de 2 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN SELECTIVA DE METALES DE SUS SOLUCIONES ACUOSAS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la extracción selectiva de metales de sus soluciones acuosas, que contienen los citados iones, caracterizado porque comprende ajustar las citadas soluciones acuosas hasta que se obtenga un cierto valor de pH y tratar las soluciones así preparadas con una solución de ácido neo-alquil-hidroxiámico en un disolvente orgánico, con lo cual el ión metálico pasa a la solución orgánica del ácido neo-alquil-hidroxiámico con factores de separación con relación a los restantes iones que dependen del pH al cual se ha ajustado la solución acuosa a extraer y de la concentración del ácido hidroxiámico en el disolvente orgánico.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH de la solución acuosa que contiene los citados iones metálicos a extraer se ajusta al valor mínimo de 0 en el caso en que no se desee extraer más que Zr(IV), Nb(V), Fe(III), Pu(IV), Np(IV), Ti(IV), V(V), Hf(IV), Ta(V), Po(IV); a un valor mínimo de 2 en el caso en que se desee extraer también U(IV), Th(IV), Pa(V), Bi(III); a un valor mínimo de 4, en el caso en que se quiera extraer también U(VI), Cu(II), Cr(III); a un valor mínimo de 6 en el caso que se desee extraer también las tierras raras (III), Am(III), Ni(II), Pb(II), Y(III); a
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

un valor mínimo de 9 en el caso en que se desee extraer también Ca(II), Sr(II), Ba(II), Ra(II) y la concentración del ácido hidroxámico se fija a 0,1 M en diluyente de tipo aromático.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la purificación de uranio y trazas de metales, caracterizado porque comprende preparar una solución acuosa de cualquier concentración de uranio hexavalente, ácida por ácidos inorgánicos fuertes en una concentración situada entre 0,1 y 10 N; eliminar de dicha solución el ácido nítrico eventualmente contenido por adición de supresores de nitritos como la hidroxilamina, la hidrazina, la urea; tratar la solución con una solución de 0,001 - 1 M de ácido neo-alquil-hidroxámico en disolvente orgánico; esto permite obtener que las trazas de iones metálicos pasen a la fase orgánica, no dejando más que el uranio en la fase acuosa.
- 10.
- 15.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la purificación del uranio de trazas de neptunio, de plutonio, de circonio y de culombio, caracterizado porque comprende preparar una solución acuosa concentrada de uranio hexavalente del orden de 150-200 gramos de uranio por litro, ácida por ácido nítrico en una concentración del orden de 4 - 5 moles por litro; eliminar de la citada solución el ácido nitroso, eventualmente contenido, por adición de supresores de nitritos, como la urea, tratar la citada solución con una solución 0,1 M de ácido neo-alquil-hidroxámico en disolventes constituidos por hidrocarburos aromáticos puros o en mezcla, esto permite obtener la extracción selectiva, con relación al uranio, de
- 20.
- 25.
- 30.

las citadas trazas con un factor de separación del plutonio del uranio, del orden de 10^4 , con un factor de separación del circonio y del culombio del uranio superior a 10^6 y con un factor de separación del neptunio del uranio superior a 10^3 , en un solo contacto entre las dos soluciones.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la separación del plutonio, del neptunio, del circonio, del culombio de soluciones acuosas de cualquier concentración de uranio hexavalente, caracterizado porque comprende; preparar una solución acuosa de cualquier concentración de uranio hexavalente ácida por ácidos inorgánicos fuertes en una concentración situada entre 0,1 y 10 N, eliminar de la citada solución el ácido nitroso contenido eventualmente por adición de supresores nitritos, como la hidroxilamina, la hidrazina, la urea, tratar la solución

10. con una solución de 0,1 a 1 M de ácido neo-alquil-hidroxámico en disolventes orgánicos por lo cual los citados iones pasan selectivamente con relación al uranio a la solución orgánica del ácido hidroxámico.

15. 20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la recuperación de plutonio y/o de líquidos contaminados o de residuos de tratamiento procedentes de instalaciones de retratamiento o de fabricación de elementos de combustible nuclear irradiado, caracterizado porque comprende:

25. preparar una solución acuosa que contiene los citados elementos de concentración comprendidos entre el nivel de trazas y algunos gramos/litro y ácida por ácido nítrico a una concentración del orden de 2M; eliminar de la citada solución de ácido nitroso contenido eventualmente, por

30. adición de supresores de nitritos como la hidroxalimida,

la hidrazina y la urea; tratar la citada solución con una solución de 0,1 a 2 M de ácido neo-alquil-hidroxiámico en un disolvente orgánico, por lo cual se consigue la extracción de los citados elementos de la fase acuosa en la solución orgánica del ácido hidroxiámico.

5.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la extracción selectiva de iones metálicos caracterizado porque los iones metálicos a extraer son productos de fisión contenidos en residuos de tratamiento procedentes de instalaciones de retratamiento de elementos de combustible nuclear irradiado.

10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la extracción de elementos metálicos, contenidos en soluciones orgánicas de ácidos neo-alquil-hidroxiámicos, obtenidas como se ha descrito en la reivindicación 1, de dichas soluciones orgánicas a soluciones acuosas, caracterizado porque comprende tratar las citadas soluciones orgánicas con una solución acuosa que tiene un pH inferior a dos unidades a al menos al pH mínimo necesario para obtener la extracción completa en fase orgánica.

15.

20.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la extracción de elementos orgánicos en soluciones orgánicas de ácidos neo-hidroxiámicos obtenidas como se ha descrito en la reivindicación 1, de dichas soluciones orgánicas a soluciones acuosas, caracterizado porque comprende tratar las citadas soluciones orgánicas con soluciones acuosas que contienen aniones fuertemente complejantes con relación al metal a extraer.

25.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la extracción selectiva de iones metálicos, caracte-

30.

terizado porque el ácido neo-alquil-hidroxámico es el ácido neo-tridecano-hidroxámico.

5. 11.- Procedimiento para la extracción selectiva de metales de sus soluciones acuosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA
NUCLEARE - CNEN.

10.