



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de  $\text{PuO}_2$  mediante precipitación, efectuada en forma discontinua dentro de un recipiente de reacción, de solución nítrica de plutonio-nitrato, mediante ácido oxálico sólido u oxalato de amonio sólido, seguido de separación de oxalato de plutonio del líquido restante, así como calcinación del mismo. El producto final es entonces  $\text{PuO}_2$ . Un procedimiento semejante se designa también como conversión de plutonio-nitrato en dióxido de plutonio. El plutonio-nitrato se precipita en la recuperación de elementos combustibles quemados y es producto de partida para la fabricación de barras combustibles nucleares con contenido de plutonio. La descripción de una de estas instalaciones de conversión se encuentra en la revista "Kerntechnik" año 15, número 6 de 1973, página 257-263.

Sin embargo, el procedimiento citado en dicha literatura, no se ha manifestado todavía como óptimo, de manera que resultaba la imperiosa necesidad de afinar y mejorar su ciclo así como de conseguir al mismo tiempo una descontaminación lo más amplia posible del plutonio. La descontaminación debería consistir en separar ampliamente el producto de desintegración del plutonio-241, concretamente el americio-241, que es un emisor de rayos gamma, y con ello facilitar esencialmente la ulterior elaboración del dióxido de plutonio obtenido. El cometido impuesto consistía además en combinar el procedimiento de obtención del dióxido de plutonio con la amplia separación del americio-241, o sea la descontaminación.

Este cometido se soluciona, según la invención, porque la relación de cantidad de ácido oxálico sólido respecto a la cantidad de plutonio en la solución nítrica de plutonio-nitrato, con contenido ascendente de la última en ameri

5      cio hasta 7% se ajusta por debajo de la esquiometría, y porque  
el ácido oxálico sólido o el oxalato de amonio sólido se adicio  
nan constantemente dentro del periodo de precipitación que su-  
pone preferentemente cerca de una hora, en granulación lo más  
uniforme posible y una vez calentada la solución de plutonio-  
nitrato a 60- 95°C. Se ha manifestado aquí como especialmente  
favirable un mantenimiento constante de la temperatura de la  
solución de plutonio-nitrato a  $85\pm 5$ °C.

10      Otras particularidades de este procedimien  
to, así como un ejemplo de la instalación necesaria para su  
realización se desprende de la realización del procedimiento,  
así como de un reactor representados a modo de ejemplo, en las  
figuras 1 y 2.

15      En un depósito de reserva 1 hay ácido oxá-  
lico sólidos que tiene caracter cristalino. Este se alimenta  
por una tubería 11 a un dispositivo dosificador 3. Este contie  
ne por ejemplo un sencillo mecanismo molturador para ajustar  
un tamaño de grado uniforme del ácido oxálico sólido, así como  
un tornillo sinfin transportador que alimenta el ácido oxálico  
20      sólido al depósito de reacción 4 por la tubería 32 y la válvula  
de cierre 31, y sirve al mismo tiempo también para el desapel-  
mazado del mismo. Esta válvula de cierre se prevee por motivos  
de seguridad, en dispositición doble 31a y 31b. Aquí es posi-  
ble, un control del estado de funcionamiento de las válvulas  
25      mediante aplicación de una sobrepresión constante por la fuente  
de presión 34- por ejemplo un cilindro con émbolo móvil- y la  
tubería de comunicación 33 en el espacio entre las válvulas,  
por medio de un aparato de medida correspondiente.

30      Antes de introducirse el ácido oxálico,  
el reactor 4 se llena con solución nítrica de plutonio-nitrato

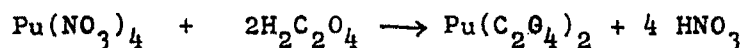
procedente del depósito de reserva 2 por la tubería 21 y la válvula 22. El contenido de plutonio de esta solución nítrica se haya normalmente por debajo de 200 gr. por litro.

La masa 41, que se encuentra en el reactor 3, se hace circular constantemente a través de la válvula 43., la bomba 44 y la tubería bipaso 46, desembocando de nuevo tangencialmente, (45) en el reactor 4. Un dispositivo de calefacción 47 se ocupa de que la temperatura de esta solución ascienda preferentemente a 80° y se mantenga constante con una tolerancia de  $\pm 5^\circ$ . La entrada tangencial 45 tiene el cometido de producir en el interior del contenido del reactor una corriente del líquido en forma de espiral y con ello un buen mezclado y homogeneización del líquido. Además, debido a que el líquido que entra desciende por la pared del depósito, se impide la formación de salpicaduras que conducirían a que se formasen indeseadas costras en la parte del reactor 4 no humedecida por la solución de plutonio.

Únicamente después de alcanzada la temperatura citada se alimenta a la solución de plutonio circulante ácido oxálico sólido a través del aparato dosificador 3 ya mencionado. Este regulador se efectúa a través del aparato 7 que está en contacto con un sensor térmico 49. Este está dispuesto en este ejemplo en el extremo inferior de una barra de absorbedor 42 dispuesta en el centro y que tiene el cometido de evitar con seguridad una excursión nuclear de la solución de plutonio alimentada. Su efecto se favorece debido a que la pared del recipiente 40 contiene asimismo materiales absorbentes de neutrones como por ejemplo boro, cadmio, hafnio, gadolinio, etc. La pared puede ser por ejemplo de un vidrio que contenga uno o varios de estos elementos; sin embargo los absorbentes pueden

estar naturalmente también aplicados en una capacidad especial por fuera de la pared propiamente dicha del recipiente de reacción. En el caso de que el recipiente 4 sea de un material metálico resistente a la corrosión, esta capa podría consistir en un esmalte correspondiente pero puede estar también medida por ejemplo en forma de polvo en el espacio intermedio de una vasija 4 de doble pared. Naturalmente son también posibles otras posibilidades de aplicación de sustancias absorbentes de neutrones para esta finalidad.

Mediante la entrada regular de ácido oxálico sólido se consigue una precipitación uniforme de oxalato de plutonio según la siguiente ecuación:



El oxalato de plutonio representa un material sólido cristalino, que forma una suspensión juntamente con el líquido del recipiente 4, que consta esencialmente de ácido nítrico al final de la reacción, La concentración final de ácido nítrico es entonces normalmente menor que 5, 3 mol/litro. Después del final del periodo de precipitación, que puede ser diferente según el contenido del recipiente, por ejemplo para un contenido de 50 litros aproximadamente una hora, esta suspensión se hace circular durante el tiempo aproximadamente igual mediante la bomba 44. En este intervalo de tiempo se suprime la alimentación de ácido oxálico sólido por la bomba 31.

Mediante este segundo proceso de circulación se consigue que los cristales de oxalato de plutonio se homogenicen en su tamaño de grano lo cual se ha de atribuir

especialmente al efecto del rodete de la bomba especialmente dimensionado.

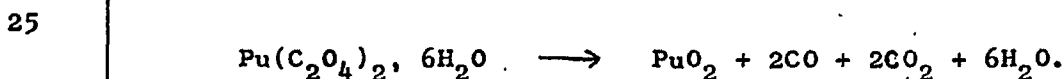
Mediante una relación de cantidad entre la solución de nitrato de plutonio y el ácido oxálico por debajo de la estequiometría, se consigue que el americio contenido en la mezcla de isotopos de plutonio de la solución nítrica plutonio-nitrato, permanezca en su mayor parte en solución y en contraposición al oxalato de plutonio no se cristalice. La consecuencia de esto es que una vez filtrados los cristales de oxalato de plutonio, el contenido de americio de los mismos es esencialmente menor que el contenido de americio referido al plutonio en la solución de partida. De este modo pueden conseguirse un promedio de factores de descontaminación de 15. Aquí tiene que aumentarse de todos modos el ajuste por debajo de la estequiometría al crecer el contenido de americio, hasta el 7%. Sin este ajuste por debajo de la estequiometría no serian posibles factores de descontaminación de esta magnitud.

Una vez concluido el tiempo de circulación siguiente al periodo de precipitación se desconecta la calefacción eléctrica 47 y se conecta el dispositivo refrigerador 48. Después de poco tiempo la suspensión que se encuentra en el recipiente 4 se ha enfriado hasta aproximadamente 40<sup>o</sup>; entre tanto tiene lugar entre otras cosas un crecimiento de las partículas de oxalato de plutonio precipitado. Luego se conmuta la válvula 43 que se encuentra en el fondo del reactor 4, para enviar al depósito filtrador 50 la suspensión enfriada. Allí se sedimenta el oxalato de plutonio, por ejemplo sobre un fondo de metal sinterizado, y el líquido fluye y se recoge en el depósito 6. Este proceso puede acelerarse por ejemplo manteniéndose diferencias de presión. El líquido consta esencialmente de

ácido nítrico así como el nitrato de americio ya mencionado. Naturalmente pueden emplearse también otros dispositivos filtradores y separadores de construcción en sí conocida; la condición es que sean de materiales que no sean atacados por el ácido nítrico.

Ya que en este dispositivo filtrador 50 tiene lugar una acumulación especial de plutonio, tiene por cuidarse de que se evite también aquí con seguridad el sobrepasar la masa crítica del Pu. Esto se consigue mediante alimentación al filtro 59 en cada caso de solo una parte del contenido del recipiente de reacción 4. Además es naturalmente posible y conveniente dotar a la vasija del filtro 50 de materiales absorbentes de neutrones e incorporar especialmente tales sustancias también al metal sinterizado 51.

Una vez concluido un periodo de filtrado se lleva el producto filtrado a un horno de calcinación 52 y se calienta allí a 550°C al mismo tiempo que se hace circular una atmosfera gaseosa tal como por ejemplo nitrógeno. El horno contiene de modo en sí conocido -y por tanto no representado- una zona de enfriamiento de la que puede sacarse dióxido de plutonio, producido mediante la calcinación en forma de polvo. Naturalmente puede emplearse también un funcionamiento discontinuo del horno. El proceso químico que se produce puede describirse mediante la siguiente ecuación conocida:



Para completar se ha de mencionar que todos los aparatos y tuberías así como bombas son de material lo más resistente posible al ácido, y que sus propiedades superficiales son tales que, al ser posible, no puedan adosarse res

tos con contenido de plutonio. Con esto se facilita esencialmente también la limpieza de los aparatos por ejemplo con ácido nítrico fluorhídrico.

5 Para dar una idea más clara de este procedimiento se ha de decir que el reactor 4 puede tener por ejemplo un diámetro de 250 mm con una altura de 2,5 m y ser apropiado para una cantidad de 50 litros de solución nítrica de plutonio-nitrato. En esta se encuentran aproximadamente de 5 a 10 kg de plutonio. La cantidad de ácido oxálico sólido, necesaria para  
10 la realización de la reacción, supone entonces aproximadamente de 5 a 11 kg. Estos datos se han de tomar unicamente como ejemplo, y si se requiere pueden adaptarse correspondientemente sus dimensiones. El líquido que se encuentra en el depósito colector 6 es radioactivo considerando las trazas de Pu y el contenido de americio y se concentra y trata posteriormente de modo  
15 apropiado, por ejemplo según el procedimiento descrito en la literatura citada al principio.

Finalmente se ha de decir que todas las partes que exigen, bajo ciertas condiciones, un manejo directo -como es  
20 usual también en la técnica de elaboración del plutonio están ubicadas en las denominadas bajas de guantes. Con esto se garantiza que el personal de servicio de tal instalación de conversión no pueda entrar prácticamente en contacto directo con las sustancias con contenido de plutonio que intervienen en este procedimiento.  
25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su  
30 principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de  $\text{PuO}_2$  mediante precipitación, efectuada en forma discontinua dentro de un reactor de solución nítrica de plutonio-nitrato, mediante ácido oxálico sólido u oxalato de amonio sólido, siguiente separación del oxalato de plutonio del líquido restante, así como calcinación del mismo, caracterizado porque la relación de cantidad de ácido oxálico sólido respecto a la cantidad de plutonio en la solución nítrica de plutonio-nitrato con contenido creciente de americio hasta un 7% se ajusta por debajo de la estequiometría, y porque el ácido oxálico sólido se adiciona constantemente dentro del periodo de precipitación que supone preferentemente cerca de una hora, en granulación lo más uniforme posible y una vez calentada la solución de plutonio-nitrato a 15 60-95°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de solución de plutonio-nitrato se mantiene preferentemente a  $80^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ .

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de ácido nítrico existente al final del periodo de precipitación es menor que 5,2 mol/litro.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de Pu de la solución de ácido nítrico es menor de 200 gr.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1-4, caracterizado porque la solución se hace circular constantemente en el recipiente de reacción, manteniéndose constante la temperatura.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1-5, caracterizado porque el contenido del reactor se sigue haciendo

circular una vez concluido el periodo de precipitación durante un tiempo como máximo igual.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el proceso de circulación se efectúa preferente  
5 mente con ayuda de una bomba centrífuga.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1-7, caracterizado porque la mezcla de reacción existente como suspensión se enfría a aproximadamente 40°C antes del proceso de separación.

9.- Dispositivo para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque consta de un aparato dosificador en sí conocido para material granulado, de un reactor con dispositivo de circulación, dispositivo de calefacción y enfriamiento, así como de un dispositivo separador en la forma de un filtro de metal sinterizado.  
15

10.- Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque en el punto más bajo del reactor está conectada una tubería bypass dotada de dispositivos de calefacción y enfriamiento así como una bomba de circulación, que desemboca tan  
20 gencialmente en el recipiente por encima de la mezcla de reacción que hay en este.

11.- Dispositivo según las reivindicaciones 9 y 10, caracterizados porque en la pared o bien adosadas a la pared del reactor se encuentran sustancias absorbentes de neutrones.

12.- Dispositivo según las reivindicaciones 9-11, caracterizado porque en el interior del reactor hay por lo menos un componente preferentemente en forma de barra, que contiene material absorbente de neutrones.  
25

13.- Procedimiento y dispositivo para la obtención de  $\text{PuO}_2$ , tal y como queda sustancialmente descrito en la presen  
30

te Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

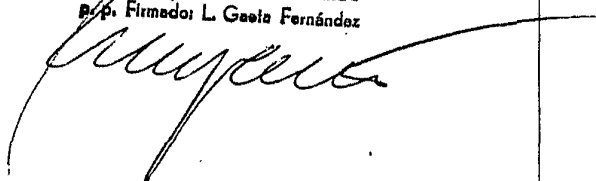
Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

26 MAYO 1977

Madrid,

ALKEM GMBH.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
P. Firmado: L. Gaeza Fernández



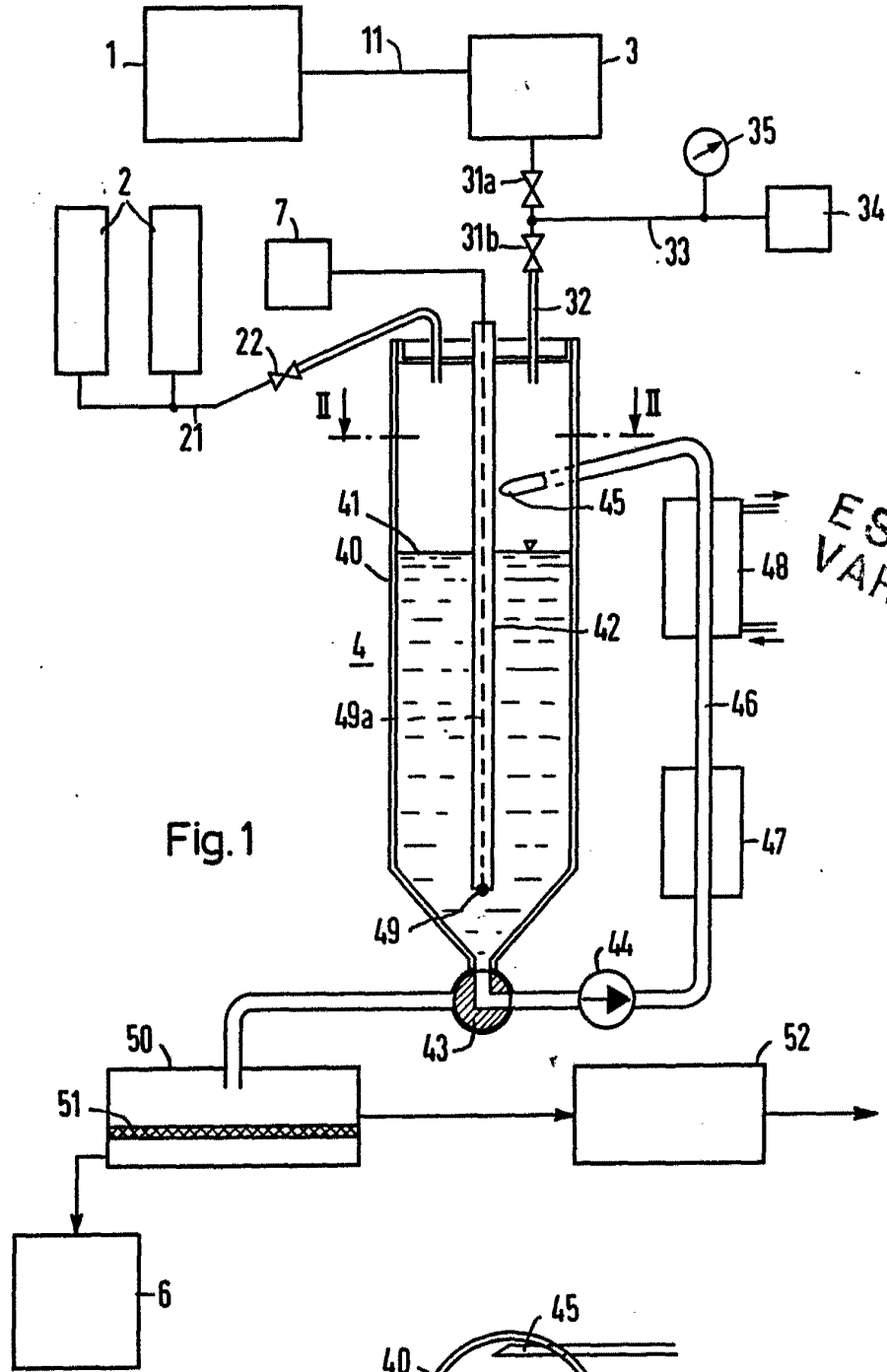


Fig. 1

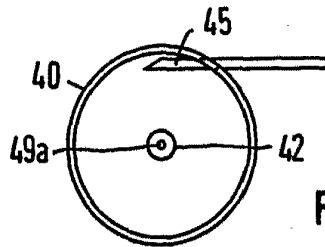


Fig. 2

Madrid 26 MAYO 1977

J. M. GOMEZ ACEDO Y POMEBO  
p. p. Firmador: L. Goeta Fernández