

PRECIPITACION DE OXALATO DE PLUTONIO III Y
CALCINACION A OXIDO DE PLUTONIO

FOR

A. ESTEBAN, E.H. OROSCO, P. CASSANITI, L. GRECO Y
F. ADELFIANG

División Tecnología del Plutonio
Gerencia de Desarrollo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Buenos Aires - República Argentina

Trabajo a ser presentado en la XVII Reunión Anual
de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear,
4-7 diciembre de 1989 en Buenos Aires, Argentina

Precipitation of Plutonium (III) oxalate and calcination to plutonium oxide

By A.Esteban, F.Cassaniti, E.Urosco, L.Arcos, C.Ardilung

CNEA, Comandancia de Desarmollos, Division Tecnologica del Plutonio.

Key words: Mixed Oxides/Conversion Processes/Plutonium(III) Oxalate

ABSTRACT

The plutonium based fuel fabrication requires the conversion of the plutonium nitrate solution from nuclear fuel reprocessing in to pure PuO₂.

The conversion method based on the precipitation of plutonium (III) oxalate and subsequent calcination has been studied in detail. In this procedure,plutonium (III) oxalate is precipitated, at room temperature, by the slow addition of 1M oxalic acid to the acid solution, containing from 5-100 g/l of plutonium in 1M nitric acid. Before precipitation, the plutonium is adjusted to trivalent state by addition of 1M ascorbic acid in the presence of an oxidation inhibitor such as hydrazine.

Finally the precipitate is calcinated at 710°C to obtain PuO₂.

A flowchart is proposed in this paper including:

- a) A study about the conditions to adjust the plutonium volume.
- b) Solubility data of plutonium (III) oxalate and measurements of plutonium losses to the filtrate and wash solution.
- c) Characterization of the obtained products.

Plutonium (III) oxalate has several potential advantages over similar conversion processes. These include:

- 1) Formation of small particle sizes powder with good pellets fabrication characteristics.
- 2) The process is rather insensitive to most process variables, except nitric acid concentration.
- 3) Ambient temperature operations.
- 4) The losses of plutonium to the filtrate are less than in other conversion processes.

Precipitación de oxalato de plutonio (III) y calcinación a óxido de plutonio.

A. Esteban, E. Orosco, P. Cassaniti, L. Greco, P. Adelfang.

CNEA, Gerencia de Desarrollo, División Tecnología del Plutonio

Resumen

La fabricación de barras combustibles con plutonio requiere la previa conversión del nitrato de plutonio, proveniente de la planta de reprocesamiento, en óxido de plutonio puro.

Se realizó un detallado estudio del método de conversión consistente en la precipitación de oxalato de plutonio (III) y subsiguiente calcinación a PuO_2 . En dicho proceso, el oxalato de plutonio (III) es precipitado, a temperatura ambiente, agregando lentamente ácido oxálico 1M a la solución de alimentación, conteniendo entre 5-100 g/l de plutonio en ácido nítrico 1M.

Antes de la precipitación, el plutonio es ajustado al estado tri-valente agregando ácido ascórbico 1M en presencia de un inhibidor de la oxidación como la hidrazina.

Finalmente, el precipitado es calcinado a 700°C para obtener el PuO_2 .

En este informe se propone un diagrama de flujo del procedimiento junto con:

- a) Un estudio sobre las condiciones para lograr el ajuste de valencia del plutonio.
- b) Datos sobre la solubilidad del oxalato de plutonio (III) y evaluaciones de las pérdidas de plutonio en el filtrado y las soluciones de lavado.
- c) Caracterización de los productos obtenidos.

El oxalato de plutonio (III) tiene varias ventajas potenciales sobre otros métodos de conversión, que son:

- 1) Obtención de polvo de pequeño tamaño de partícula apto para la fabricación de pastillas.
- 2) El proceso es, en general, insensible a la mayoría de las variables excepto a la concentración de ácido nítrico.
- 3) Las operaciones se realizan a temperatura ambiente.
- 4) Las pérdidas de plutonio en el filtrado son menores que en otros procesos de conversión utilizados.

PRECIPITACION DE OXALATO DE PLUTONIO III Y CALCINACION A OXIDO DE PLUTONIO

A. Esteban, E.H. Orosco, P. Cassaniti, L. Greco, P. Adelfang.
Div. TecnoPu-Gerencia Desarrollo-Comisión Nacional de Energía Atómica

RESUMEN

El proceso de precipitación de oxalato de plutonio III, partiendo de soluciones de Pu en ácido nítrico requiere, como primer paso, el ajuste del Pu al estado trivalente mediante el agregado de ácido ascórbico, en presencia de un inhibidor de la oxidación tal como la hidrazina. Luego, se realiza la precipitación agregando ácido oxálico y, después de 30 minutos de digestión, el precipitado es filtrado, lavado y secado, trabajándose siempre a temperatura ambiente. El paso final es la calcinación a 700°C para obtener el PuO₂.

INTRODUCCION

El proceso de fabricación de barras combustibles de (U,Pu)O₂, a realizarse en la Planta Piloto de Fabricación de Oxidos Mixtos (PPFOXIM) requiere, como paso previo, la conversión en óxido (PuO₂) de la solución de nitrato de plutonio producida en la Planta de Reprocesamiento de Combustibles Irradiados (LPR).

Un método para la obtención de PuO₂ es la precipitación de oxalato de Pu III y subsiguiente calcinación. En la Facilidad Alfa se encaró el estudio de este método para conocerlo a fondo, con vistas a su eventual aplicación en la PPFOXIM.

PROCEDIMIENTO DE PRECIPITACION

En la Fig.1 se aprecia un diagrama de flujo del procedimiento general y los controles químicos y físicos a aplicar.

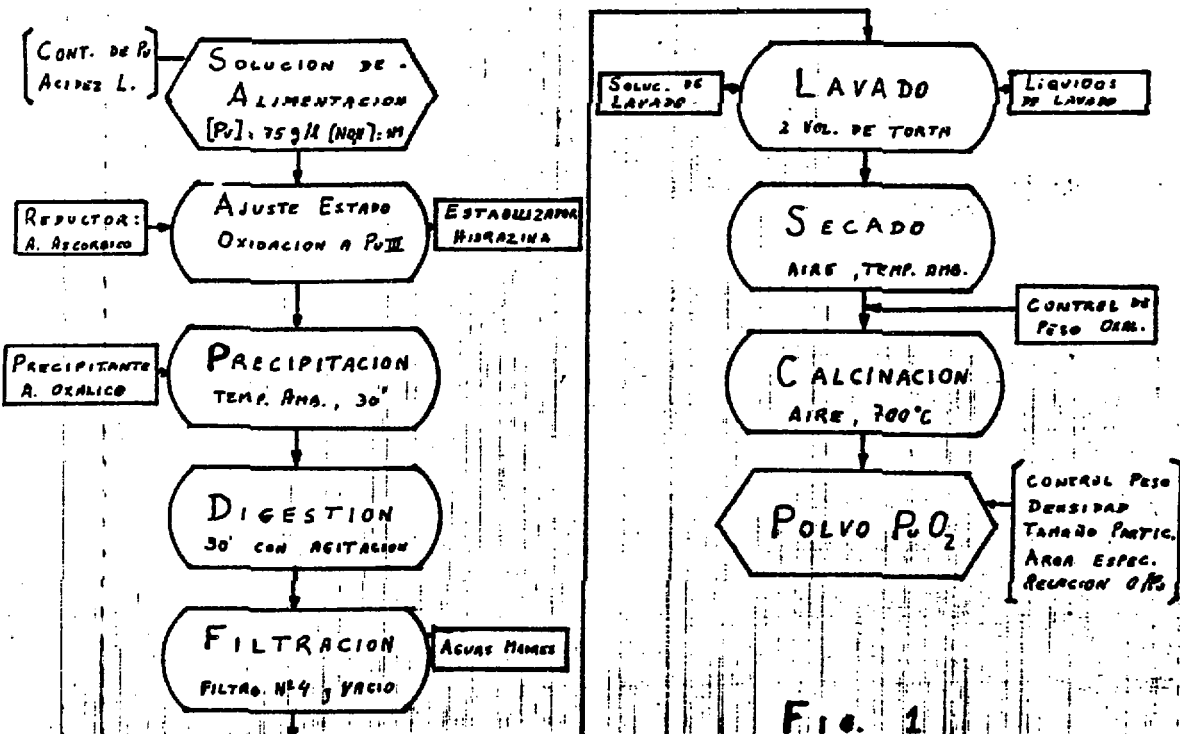


Fig. 1

El método es aplicable a soluciones de Pu conteniendo entre 5-100 g de Pu/l. Es necesario agregar a la solución de Pu un inhibidor de la oxidación para evitar que, por la presencia de impurezas oxidantes (nitritos, productos de radiólisis), el Pu III pase a estados mayores de oxidación. Un exceso de nitrato de hidrazina, alrededor de 0,1 M, en la solución de alimentación resultó adecuado.

Para la reducción se usó ácido ascórbico 1M en NO_3H 1M, a fin de no disminuir la concentración nítrica de la solución. La reacción es rápida, aún a temperatura ambiente. Para ello se agregó la cantidad estequiométrica requerida más el exceso necesario para dar una concentración 0,16M de ácido ascórbico en la solución. Luego de 10 minutos de agitación se realiza el agregado de ácido oxálico 1M, durante un período de 30-45 minutos, en la cantidad estequiométrica más un exceso hasta una concentración 0,2M en la solución.

Manteniendo siempre una eficiente agitación, se deja en digestión durante 30 minutos. Luego se realiza: la filtración con placa de vidrio de porosidad N° 4; el lavado usando 2 volúmenes de torta de una solución de lavado que es 0,5M en NO_3H -0,2M en ácido oxálico-0,05M en ácido ascórbico-0,06M en hidrazina y el secado mediante pasaje de aire a temperatura ambiente durante una hora.

La etapa final es la calcinación del oxalato de Pu III para obtener PuO_2 , que se realiza en un horno apropiado con circulación forzada de aire aplicando una rampa de temperatura, Fig.4, de 200°C/h hasta 700°C, con una meseta de una hora a 400°C para favorecer la descomposición del oxalato. El PuO_2 se mantiene una hora a 700°C y luego se enfría.

ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE PRECIPITACION

1) Ajuste del estado de oxidación a Pu III

El ácido ascórbico puede prepararse en solución 1M de NO_3H y permanecer disuelto hasta 4 días por lo menos, sin disminución apreciable de su poder reductor, aunque tiende a tornarse color marrón cada vez más intenso. De esta forma se evitan alteraciones puntuales de la acidez que pueden ocasionar la polimerización parcial del Pu en solución.

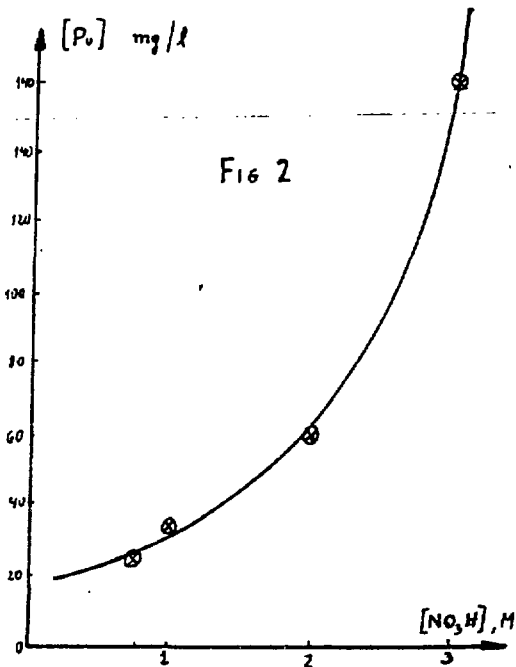
Para que la reacción de reducción sea completa se requiere un exceso de ascórbico en el medio, que está relacionado con la concentración de Pu y con la acidez. Una solución más concentrada en Pu requiere un mayor exceso de ácido ascórbico.

En nuestro rango de trabajo se observó un cambio nítido de coloración de la solución (del color mostaza del Pu IV al verde azulado del Pu III) cuando la concentración en exceso de ascórbico alcanzó 0,1M. Un ensayo realizado con 0,07M de exceso produjo un precipitado mixto de oxalato de Pu III y Pu IV. El análisis de valencia sobre una alícuota de la solución, mostró que sólo el 49% del Pu presente estaba como Pu III.

Varios ensayos realizados con excesos entre 0,12M y 0,18M produjeron buenos productos que no mostraron variaciones significativas entre ellos. Se decidió trabajar con una concentración 0,16M en exceso para asegurar la total reducción y evitar posibles reoxidaciones durante el procedimiento. Aún así, en condiciones anormales pueden ocurrir oxidaciones, por ejemplo, si el precipitado no es mantenido siempre en suspensión por insuficiente agitación. Las oxidaciones en el reactor son indeseables porque aumentan las pérdidas por solubilidad y el precipitado oxidado es más difícil de filtrar.

2) Solubilidad del oxalato de Pu III

La solubilidad del precipitado es función de la concentración de NO_3H y del exceso de ácido oxálico en la solución. El rango de precipitación adecuado es 0,7-2M en NO_3H . Como se aprecia en la Fig.2, más allá de 2M las pérdidas de Pu por solubilidad, son muy altas y, por debajo de 0,7M en NO_3H , pueden ocurrir fenómenos de polimerización del Pu dada su alta concentración en la solución. Por esta razón es recomendable realizar la precipitación en un medio 1M en NO_3H .



El aumento de la concentración de ácido oxálico en la solución, disminuye la solubilidad del oxalato de Pu III, aunque un gran exceso no produce mejores resultados porque aumenta la dilución.

El proceso de precipitación hasta la filtración insume menos de 2 horas. Este tiempo es insuficiente para que se alcance el equilibrio de solubilidad del oxalato de Pu III. Por esta razón, el contenido de Pu encontrado en el filtrado es mayor que el correspondiente a dicho equilibrio. Además, por la presencia de exceso de reactivos, se observó la reprecipitación de oxalato de Pu III en los líquidos filtrados, luego de algunas horas, en varias oportunidades. Se realizaron análisis del contenido de Pu a diversos tiempos de reposo refiltrando, en cada caso, los líquidos antes de tomar la muestra. Los resultados se muestran en la Tabla I.

El contenido de Pu en el filtrado, que incluye aguas madres y líquido de lavado, promedia los 78 mg Pu/l inicialmente y luego desciende hasta alrededor de 30 mg Pu/l. Las pérdidas de Pu oscilan entre 0,2-0,4% al principio y pueden disminuirse hasta 0,1-0,2%, refiltrando luego de 2-3 días.

El líquido de lavado de la torta puede ocasionar mayores pérdidas de Pu si no tiene la composición adecuada y si no se usa el mínimo indispensable.

TABLA I - Contenido de Pu en líquidos filtrados.

N° de ensayo	[NO ₃ H] en M	PERDIDAS DE Pu EN EL FILTRADO					
		Inicial		24 horas		48 horas	
		mgPu/l	%Pu	mgPu/l	%Pu	mgPu/l	%Pu
9	1,0	95	0,37	36	0,15	---	---
11	0,7	95	0,35	43	0,18	25	0,11
12	2,0	59	0,22	61	0,25	---	---
13	1,0	83	0,30	53	0,19	35	0,14
14	1,0	60	0,21	53	0,17	---	---

En todos los casos la solución de alimentación tenía alrededor de 75 g Pu/l; el exceso de ácido ascórbico era 0,17M y el de ácido oxálico 0,2M. En el ensayo N° 12 no se observó reprecipitación.

3) Características del equipamiento

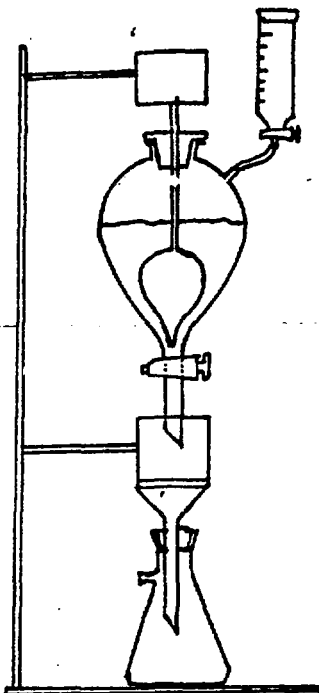


Fig. 3

En la Fig.3 se muestra un esquema del equipamiento utilizado.

El reactor en sí es una ampolla de decantación modificada, con robinete de teflón. El fondo cóncavo y el robinete en la parte inferior, con su orificio interno del mayor diámetro posible, permitió a la suspensión fluir rápidamente, arrastrando totalmente al precipitado. No se observaron pérdidas de líquido ni sólidos adheridos al teflón. El posible volumen muerto en la parte inferior se eliminó con un diseño adecuado de la paleta del agitador, que evita la sedimentación de sólidos y agita bien el líquido en esa zona. Además, la forma del reactor facilita su lavado.

4) Calcinación de oxalato de Pu III a PuO₂

El oxalato de Pu III obtenido luego del secado por pasaje de aire a temperatura ambiente, es un polvo denso, bastante fluido y de color verde oscuro brillante. La densidad de la torta es de alrededor de 0,91 g/cc y la densidad bulk del oxalato, luego de removerlo del filtro, es de 0,69 g/cc. La rampa de temperaturas fue elegida de estudios termogravimétricos (Fig.4).

Como la descomposición del oxalato ocurre alrededor de los 400°C, se mantuvo la temperatura durante una hora para permitir que la reacción se complete y luego se continuó calentando hasta 700°C porque se producen pérdidas de peso menores.

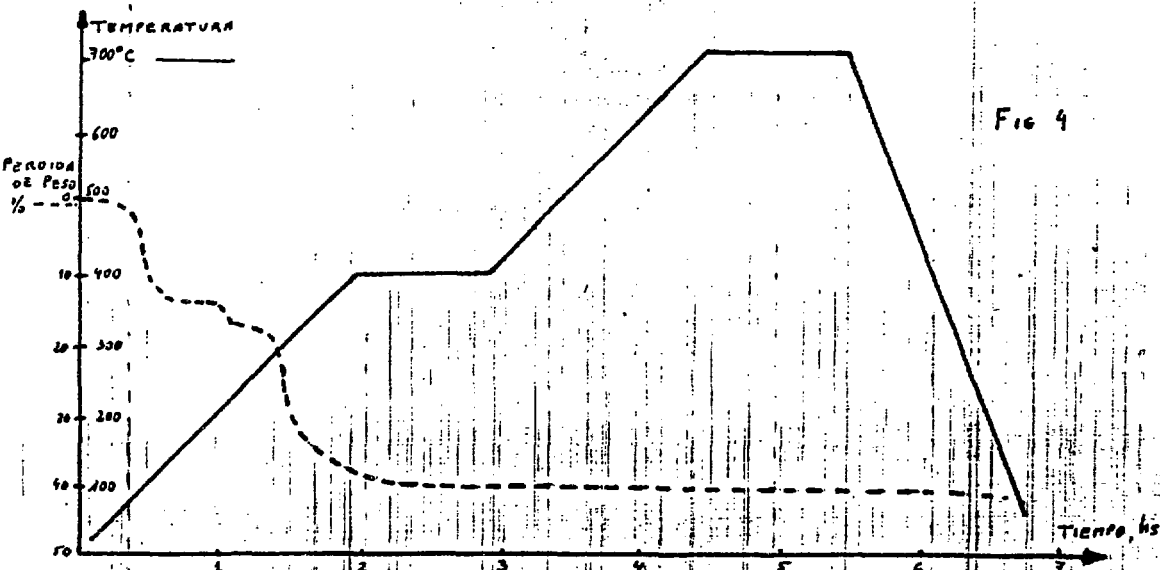


Fig 4

La pérdida de peso teórica para la descomposición es de 41,2% y valores muy próximos se obtuvieron en aquellos productos que fueron bien secados por pasaje de aire. Si el precipitado no está inicialmente bien seco, luego de la calcinación se obtiene un óxido que contiene muchos aglomerados, aunque fáciles de disgregar mecánicamente.

Una posterior calcinación, hasta 800°C, de un óxido obtenido a 700°C, produjo una pérdida adicional de peso del 0,15%, pero este óxido resultó más difícil de disolver que los anteriores, como es de esperar dado que se produce una incipiente sinterización. Por este motivo, la temperatura final de la calcinación debe variarse de acuerdo al destino final que se le dará al PuO_2 .

CARACTERISTICAS DEL PuO_2 OBTENIDO

El óxido de plutonio que se obtiene por el procedimiento descripto, es un polvo de color verde musgo, con una densidad bulk que fluctúa entre 1,40-1,60 g/cc y una densidad de tap entre 1,85-2,00 g/cc. Fácil de manipular por su gran fluidez y relativamente libre de impurezas. El óxido calcinado a 700°C no es refractario y puede disolverse fácilmente en NO_3H 10M, conteniendo 0,05M de FH.

Un par de curvas de distribución de tamaño de partículas de los polvos obtenidos se pueden apreciar en la Fig.5, fueron realizadas con microscopio, mediante conteo y medición de las partículas individuales sobre fotografías tomadas con diversos aumentos.

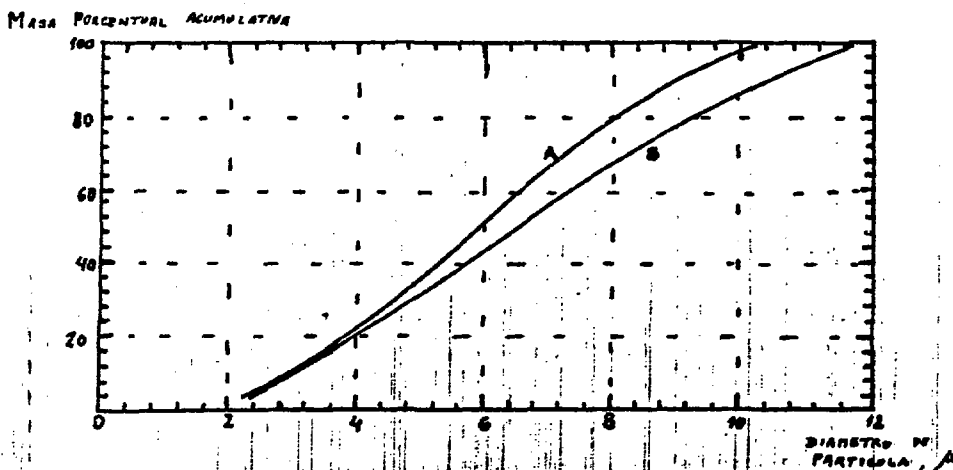


FIG. 5: DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULAS

CURVA A: TIEMPO AGREGADO AC. OXALICO 40'

CURVA B: TIEMPO AGREGADO AC. OXALICO 120'

El tamaño de partículas depende de la concentración de Pu en la solución de alimentación y de la velocidad de agregado del ácido oxálico porque ambos influyen sobre la velocidad de formación de núcleos durante la precipitación, cuando se trabaja con concentraciones altas de Pu, como es el caso de 75 g/l, su influencia es preponderante sobre el tamaño de partículas. Tal es así que todos los polvos obtenidos estaban dentro del rango de 1-10 μ, con un tamaño medio de aproximadamente 5,6 μ y, al disminuir la velocidad de agregado del

ácido oxálico al tercio, sólo se observó un ligero desplazamiento de la curva hacia tamaños mayores. En cambio, se observó un gran desplazamiento hacia valores aún más pequeños al realizar un ensayo de precipitación inversa, donde la solución de Pu III, se agregó sobre la solución de ácido oxálico.

CONCLUSIONES

- 1) El procedimiento es, en general, insensible a la mayoría de las variables excepto la concentración de ácido nítrico.
- 2) Se obtiene un polvo de PuO_2 reproducible y de tamaño de partícula adecuado para la fabricación de pastillas.
- 3) Las operaciones se realizan a temperatura ambiente, lo que representa una ventaja operativa.
- 4) Las características del precipitado y del óxido obtenido (grano grueso, filtrabilidad, fluidez) facilitan las operaciones.
- 5) Las pérdidas de Pu en el filtrado son menores que en otros métodos de precipitación conocidos.
- 6) La separación de Pu de las impurezas es comparable a la obtenida en la precipitación de oxalato de Pu IV.

Las ventajas enumeradas anteriormente, muestran que este método es una ruta apta para la conversión de Pu en PuO_2 . Además, los datos del proceso obtenidos, permitirán realizar el diseño para la planta, en caso de decidirse su utilización en la PPFoxim.

REFERENCIAS

1. J.A. PORTER, A.E. SYMONS. Precipitation of Plutonium (III) Oxalate and calcination to Plutonium Dioxide. DP-981, Nuclear Technology Chemistry and Chemical Engineering, M-3679, 43rd. Ed.
2. F.W. TOBER, E.R. RUSSELL. Concentration of Plutonium by Cation Exchange. Stabilization of Pu(III) in Nitric Acid. DP-349.