

AÑO

1957

237011
Expediente núm.



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en 1001 Constitution Avenue,
calle de Washington, E.U.A. núm. XXXX

por:

« UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACIÓN DE PROTACTINIO
TORIO Y URANIO DESDE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE ACIDO NITRICO
DE TORIO IRRADIADO POR NEUTRONES »

Nº 2654

Agente Sr. ELZABURU

16 ENE. 1958

237011

P.- 16.055

Case Núm. W. 4586



16 ENE 1958

237011

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, Organización del Gobierno de EE. UU. de América, establecida en 1901 Constitution Avenue, Washington, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE PROTACTINIO, TORIO Y URANIO DESDE UNA SOLUCION ACUOSA DE ACIDO NITRICO DE TORIO IRRADIADO POR NEUTRONES"

La presente invención se refiere a un procedimiento para la descontaminación del torio irradiado con neutrones, y más especialmente a un procedimiento para la separación de protactinio-233, torio y uranio-233 del torio irradiado con neutrones.

5 Un factor principal del coste de generación de electricidad partiendo de la fisión o escisión nuclear es el coste del combustible. Los factores que contribuyen a un bajo coste de combustible, y hacia los cuales se tiende en el proyecto de un reactor son, entre otros: el bajo coste de fabricación de los elementos combustibles; elevado agotamiento del combustible antes de

10



237011

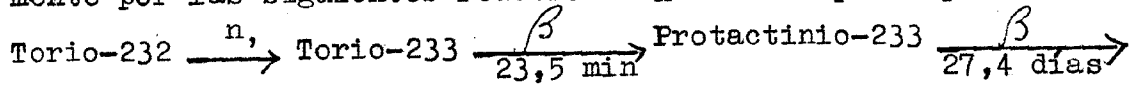
que haga falta su nuevo tratamiento; bajo coste de nuevo tratamiento; y elevado rendimiento térmico. Un aspecto que contribuye a reducir el coste unitario de generación de electricidad partiendo de la fisión nuclear es la obtención de productos derivados de gran valor, que puedan compensar otros costes de generación. En este sentido se ha dedicado un esfuerzo principal hacia la regeneración de material fisible partiendo de materiales "fértil", regeneración coincidente con el consumo de combustible nuclear. Los reactores proyectados para la regeneración de combustible así como para la producción de energía son generalmente conocidos bajo la denominación de reactores de "doble objeto" o "criadores", y los materiales fisibles regenerativos producidos por dichos reactores son el ya conocido plutonio (procedente del uranio-238) y también el uranio-233 (procedente del torio). Según la economía neutrónica de un determinado reactor (el número de neutrones disponibles para su captura radiactiva por un material fértil, que excede a las necesidades de mantenimiento de la reacción en cadena) puede producirse tanto o más material fisible o escindible del que se consume. Un programa de producción de este género puede hacer que la energía producida por reactores llegue a competir con la energía usual y, lo que es por lo menos de igual importancia, que se conserve el limitado suministro de preciado material fisible. De hecho, como el suministro mundial de torio es mayor que el suministro mundial de uranio, existe en potencia la posibilidad de aumentar de modo efectivo la cantidad de material fisible mediante conversión del torio en uranio-233 fisible, el cual, al ser recuperado, puede utilizarse para convertir en uranio el torio adicional.

El uranio-233 se obtiene mediante el bombardeo con neutrones del torio-232 (que se encuentra en la Naturaleza), esencial-



237011

mente por las siguientes reacciones nucleares principales:



Uranio-233. El torio puede ser sometido al bombardeo neutrónico en diversos tipos de reactores. Por ejemplo, puede introducirse torio metálico en forma de lingote, encerrado en caja de aluminio, en un reactor heterogéneo, o bien puede hacerse circular óxido de torio en estado pastoso por alrededor del núcleo de un reactor homogéneo de una solución acuosa de sulfato de uranilo enriquecida, en exceso sobre la abundancia natural, con respecto al uranio-235.

El tratamiento químico del torio bombardeado con neutrones es de primordial importancia, pues cualquier material producido que se pierda en el tratamiento químico, en efecto, incrementa la demanda sobre el rendimiento del sistema reactor. Además, en el tratamiento del combustible para reactores, al contrario de lo que sucede en la mayoría de las operaciones de tratamiento químico, es preciso separar, de cantidades relativamente pequeñas de productos, cantidades relativamente grandes de material sin reaccionar. Esto se debe al hecho de que, con el combustible, se disputan los neutrones liberados por la escisión productos de fisión nuclear de elevada sección transversal de absorción de neutrones. A menos que dichos productos de escisión sean eliminados del reactor, el mantenimiento mismo de la reacción en cadena puede resultar amenazado. Así, en la práctica, es preciso extraer periódicamente del reactor el combustible y el material fértil para someterlos a descontaminación mucho antes de que el combustible y el material fértil sean consumidos. Además de una extremadamente alta recuperación de uranio-233 posible (aproximándose idealmente al 100%), el tratamiento químico ha de conseguir asimismo una excelente descontaminación del



ENE 1958

237011

uranio-233 y del torio con respecto a productos de escisión altamente radiactivos antes de ser preparados para su utilización de nuevo en reactores. Esto es esencial tanto para la seguridad del personal como para el mantenimiento de una buena economía neutrónica.

5 Quizá el más intrincado de todos los problemas asociados con el tratamiento químico del torio irradiado con neutrones lo constituye el manejo del altamente radiactivo protactinio-233, origen del uranio-233. Este isótopo responde por lo general de más del 95% de la actividad beta-gamma en el torio irradiado, en el momento de sacarlo del reactor. El relativamente corto período de semidesintegración (27,4 días) del protactinio abonaría una prolongada refrigeración del torio irradiado previa a cualquier tratamiento químico para reducir al mínimo las pérdidas del uranio-233 potencial. Se estima que un período de refrigeración de unos 250 días permitiría normalmente reducir las pérdidas de uranio-233 a menos del 0,1%, así como la declinación de las actividades del torio-234 (de 24,1 días) que de otro modo limitarían la purificación del producto torio. Además, la extremada radiactividad del protactinio, con sus consiguientes problemas de apantallado y manipulación, constituye otro argumento en pro de una más duradera refrigeración antes del tratamiento químico. Contra todos estos argumentos en favor de un período de refrigeración más largo, a pesar de todo, prevalece el solo hecho, fundamental, de las elevadas cargas de inventario que pesan sobre los materiales fisibles. Así, al preciado y costoso uranio-233 fisible, y al torio fértil, no se les puede dejar inactivos e improductivos. Además, y aparte de un programa de producción o "crianza" de uranio-233, hace falta el protactinio mismo para estudios académicos básicos, como trazador y como



ENE. 1958

237011

fuelle beta-gamma concentrada para una multitud de fines de radiación. Por consiguiente, el proceso químico para la recuperación de uranio-233 debe estar preparado para habérselas con un material de alimentación enfriado durante relativamente poco tiempo (por ejemplo, 40 días y aún menos) así como posee flexibilidad para el tratamiento de material envejecido durante más tiempo.

La separación del protactinio, torio y uranio presenta problemas de gravedad sin precedentes. Por ejemplo, el torio, el protactinio y el uranio son vecinos contiguos en la serie de los actínidos de las tierras raras del Sistema periódico de los elementos. Aún cuando existen diferencias apreciables entre las tierras raras, químicamente son notoriamente similares, puesto que sólo difieren en el número de electrones de sus capas o pisos más profundos o inferiores, más bien que en sus electrodos de valencia, que son los que normalmente gobiernan las reacciones químicas. Además, existe una información escasa e incierta acerca de la química fundamental del protactinio. Idealmente, un proceso de recuperación de protactinio habría de facilitar su relativamente temprana separación para permitir que la separación y descontaminación químicas subsiguientes del torio y del uranio-233 pudieran llevarse a cabo con menos apantallado y con un reducido riesgo de radiación.

Se dispone en la actualidad de procedimientos continuos de extracción por disolvente para lograr la doble separación del plutonio y del uranio con respecto al uranio irradiado con neutrones. Un procedimiento de esta naturaleza, de tipo representativo, se describe en la solicitud de patente de E.U. S.N. 303.691, presentada el 11 de agosto de 1.952 en nombre de T.C. Runion, W. B. Lanham, Jr. y C. V. Ellison, sobre "procedimiento para la sepa-



23701

ENE 1958

5 ración de plutonio, uranio y productos de escisión nuclear". En
resumen, este procedimiento consiste en la extracción del uranio
y plutonio de una solución acuosa con un disolvente orgánico, al
tiempo que se confinan los productos de fisión a la solución acuosa,
seguida de una separación preferente del plutonio, y después
del uranio, del extracto orgánico con soluciones acuosas. La extracción
del plutonio en el disolvente orgánico depende críticamente de su
mantenimiento en estado tetravalente, en tanto que el agotamiento
subsiguiente del plutonio se basa en su reducción al estado trivalente.

10 Hasta ahora, sin embargo, no se ha dispuesto de un proceso
satisfactorio de extracción por disolvente para la separación del
protactinio del torio irradiado con neutrones. Como tampoco se
ha dispuesto de un proceso de extracción por disolvente para la
inmensamente difícil operación de la triple separación del pro-
tactinio, torio y uranio entre sí y de los productos de escisión.

15 Es, por consiguiente, un objeto de nuestra invención, un
procedimiento para la separación del protactinio, uranio y torio
del torio irradiado con neutrones.

20 Otro objeto de la invención es un procedimiento adaptado
para efectuar dicha separación a partir de una solución acuosa de
torio irradiado con neutrones, obteniendo un elevado rendimiento.

Otro objeto es un procedimiento de extracción líquido -
líquido por disolvente, para dicha separación.

25 Otro objeto más consiste en un procedimiento continuo de
extracción por disolvente para la separación individual del pro-
tactinio, del torio y del uranio de los productos de escisión de
una solución acuosa de torio irradiado con neutrones.

30 Otro objeto más consiste en un procedimiento de dicho
género en el que mediante una sola extracción efectuada con una



237011

5 sola sustancia extractora, seguida dicha extracción de un par de simples operaciones de separación, se consigue una separación neta y completa de los tres componentes.

5 Es también objeto de la invención un procedimiento de dicho género en el que el protactinio es el primero de los tres componentes que se separan.

Es asimismo objeto de la invención un procedimiento de dicho género que es lo bastante versátil para manejar torio, irradiado con neutrones, de edades diversas.

10 Otro objeto más consiste en un procedimiento apropiado para trabajar en gran escala de modo continuo.

Estos y otros objetos y ventajas de nuestra invención se irán poniendo de manifiesto para todas aquellas personas entendidas en la materia, merced a la descripción detallada que sigue y a las reivindicaciones anejas.

15 Conforme a la presente invención, el protactinio, el uranio y el torio pueden ser separados de una solución acuosa de ácido nítrico de torio irradiado con neutrones, poniendo en contacto dicha solución, en condiciones netas de deficiencia de iones nitrato, con una solución orgánica de un fosfato de trialkilo en un diluyente orgánico inerte, extrayendo con ello preferentemente el torio y el uranio en la fase orgánica resultante mientras el protactinio y los productos de fisión quedan confinados en la fase acuosa resultante, limpiando de cualquier pequeña cantidad de protactinio y de los productos de fisión extraídos la citada fase orgánica con una solución acuosa de una sal de nitrato inorgánica, separando dicha fase acuosa conteniendo protactinio y productos de fisión de dicha fase orgánica conteniendo uranio y torio, y separando después entre sí dichos uranio y torio extraídos.



NE. 1958

237011

La práctica de nuestra invención consigue una excelente separación del protactinio, torio y uranio en un ciclo único, continuo y relativamente sencillo, de extracción de disolvente. Con una sola sustancia extractora, el fosfato de trialkilo, en adecuada proporción volumétrica en un diluyente orgánico inerte, en combinación con una solución limpiadora acuosa de una sal de nitrato inorgánica, se extrae rigurosa y eficazmente el torio y el uranio de una solución de torio irradiado con neutrones en ácido nítrico acuoso, al tiempo que se confina el protactinio y la preponderancia de productos de fisión a la fase acuosa, siendo las condiciones netas de extracción y limpieza deficientes en iones nitrato. El protactinio puede ser separado más tarde de los productos de fisión, o bien puede dejársele que degenera en uranio-233, concentrándose con facilidad la solución de productos de fisión hasta un volumen relativamente pequeño para su conveniente almacenamiento o recuperación de radioisótopos individuales. Separando primero el protactinio, que tiene a su cargo aproximadamente el 95% de la radiactividad del torio de enfriamiento breve, del torio y del uranio-233 en una sola etapa de extracción de disolvente, la subsiguiente separación de estos dos elementos en el extracto orgánico resultante puede hacerse en condiciones de radiación grandemente reducida.

Hemos descubierto que dicho proceso subsiguiente, cuando se combina en un proceso único continuo con la separación del protactinio, consigue de un modo persistente recuperaciones de uranio-233 que ascienden aproximadamente hasta a 99,7%. Este valioso producto facilita la oportunidad de incrementar en grado sumo el suministro abundante de material de fisión superando con mucho al uranio-235 natural extraíble en potencia, y constituye un crédito importante contra el coste unitario de la generación



E. 1958

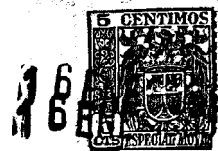
237011

de electricidad por medio de la fisión nuclear, haciendo con ello más cercano el sueño de una energía nuclear en competencia económica.

5 El término "fisión" o "escisión" se utiliza aquí en su significado, generalmente aceptado, que hace referencia a la división de un elemento actínido, especialmente uranio y plutonio, en una pluralidad de partes como efecto de la captura de un neutrón de energía adecuada, y la expresión "productos de fisión" se refiere a los núcleos producto inmediato de fisión, así como a sus productos por degeneración radiactiva. (Véase GLASSTONE, 10 "Principios de Ingeniería de los reactores nucleares", especialmente las páginas 105-128). Los rendimientos estadísticos de productos de fisión, rendimientos estrechamente parecidos, de U-233, U-235 y Pu-239 se indican en STEVENSON, "Introducción a 15 la Ingeniería Nuclear".

Considerando ahora nuestra invención en sus más amplios aspectos, el presente procedimiento comprende primero la disolución del torio metálico, óxido de torio, oxicarbonato de torio, u otros compuestos de torio, irradiados en todo caso con 20 neutrones. Quizá la forma más corriente de utilización del torio, en la presente etapa del programa de "criadores", es, en reactores heterogéneos, la de un lingote de torio metálico envuelto en aluminio, sirviendo el aluminio en gran parte para contener fragmentos de fisión cargados en el interior del lingote. Estos lin- 25 gotes envueltos en aluminio pueden ser disueltos, por ejemplo, mediante remoción de la camisa de aluminio con una solución caústica de nitrito de sodio, y después disolviendo el torio con un ácido mineral acuoso, por ejemplo, ácido nítrico acuoso. En una disolución simultánea preferida de lingotes envueltos en alumi- 30 nio, el lingote se disuelve con ácido nítrico acuoso conteniendo

237011



minúsculas cantidades de iones tanto mercurícos como defluoruro, sirviendo el ion fluoruro para catalizar la disolución del torio, y el ion mercuríco para catalizar la disolución de aluminio. Aún cuando no está claro el mecanismo de ninguna de estas dos acciones catalíticas, se sugiere, en el caso del ion mercuríco, que el ion es reducido al metal por el aluminio metálico, después de lo cual se amalgama con la superficie del aluminio e impide la formación de películas pasivas de óxido de aluminio. Si bien la presencia del ion fluoruro es esencial para la disolución del torio, plantea un problema de corrosión en los tratamientos subsiguientes. Hemos descubierto que este problema puede reducirse mediante la incorporación de al menos una cantidad equinormal de aluminio en la solución disolvente para componer el fluoruro. Cuando se disuelven lingotes envueltos en aluminio, puede no haber necesidad de aportar aluminio adicional. El nitrato de aluminio, muy convenientemente, es provechoso en la obtención de una solución de alimentación deficiente en iones nitrato, y proporciona también una acción separadora del torio y del uranio en la extracción del disolvente.

Quando se ponen en contacto soluciones de torio en ácido nítrico acuoso con la solución orgánica de fosfato de triálkilo, más del 90% del protactinio y ciertas especies de productos de fisión, tales como rutenio, son desgraciadamente extraíbles junto con el torio y el uranio-233. Una característica fundamental de nuestro procedimiento es, pues, el crítico descubrimiento de que dicha nociva extracción de protactinio y rutenio puede ser esencialmente suprimida, sin la supresión concomitante de la extracción del torio y del uranio, mediante la provisión de soluciones de alimentación y limpieza con deficiencia



ENE. 1958

237011

meta de iones nitrato. Así, la solución de alimentación o la de limpieza pueden ser ácidas (no deficientes en iones nitrato), con tal que las condiciones netas de extracción y alimentación sean deficientes en iones nitrato merced a la preponderancia de la solución deficiente en iones nitrato sobre la solución ácida; no obstante, se prefiere que tanto la solución de alimentación como la de lavado o limpieza sean cada una de ellas deficiente en iones nitrato.

Se sobrentiende en esta Memoria y en las reivindicaciones anejas que la expresión "deficiencia en iones nitrato" es una manera relativa de indicar que una solución de una sal de nitrato de un metal de molaridad dada no registrará una acidez tan elevada como una solución de la sal de nitrato normal de la misma molaridad metálica, o bien, dicho en otros términos, la citada expresión es una medida de deficiencia estequiométrica de iones nitrato, deficiencia estequiométrica que se produce merced a iones hidroxilo suministrados por hidrólisis más bien que por adición de otros aniones como, por ejemplo, aniones sulfato; a este respecto, la solución es deficiente de ácido en aniones distintos del hidroxilo. Así, una solución 0,1 normal, deficiente en iones nitrato, de nitrato de torio, uranio y aluminio, contiene mucho menos de iones nitrato que una solución de la misma molaridad de torio, uranio y aluminio. La solución acusará todavía un pH ácido, si bien menos ácido que una solución de la sal normal. En el caso del nitrato de aluminio, puede considerarse una solución deficiente en iones nitrato como si fuera una solución de una sal de nitrato básico de aluminio [por ejemplo, $Al(OH)_2NO_3$], y dicha sal es deficiente en iones nitrato si se compara a una solución de nitrato de aluminio normal de la misma molaridad de aluminio. Pueden lograrse convenientemente soluciones de nitrato de torio y aluminio deficien-

237011

16 ENE. 1951



tes en iones nitrato disolviendo torio o aluminio metálicos adicionales en soluciones acuosas de la sal normal, evaporando por ebullición el ácido nítrico en forma de óxidos de nitrógeno, o, en el caso del aluminio, utilizando directamente una sal básica. Generalmente es satisfactoria una deficiencia neta de iones nitrato de aproximadamente 0,1-0,6 normal, si bien se prefiere que sea aproximadamente 0,3 normal. Esto puede dar lugar a la pregunta siguiente: ¿Porqué no puede producirse la deficiencia de iones nitrato mediante neutralización parcial de una solución ácida añadiendo directamente una base, puesto que efectivamente este es el resultado? Dos consideraciones primordiales aconsejan en contra, aunque no lo prohíben totalmente, de semejante proceder. Primeramente, se obtendría un aumento indeseable de concentración salina voluminosa no volátil (incluso con hidróxido amónico). En segundo lugar, habría un riesgo real de precipitación [particularmente de $Al(OH)_3$] por formación de gradientes de concentración de base localizados. Más adelante se describe un procedimiento analítico para la determinación de la deficiencia de iones nitrato.

Quando el torio empleado para el bombardeo neutrónico se encuentra bajo la citada forma de lingote de torio metálico envuelto en aluminio, surgen problemas de tratamiento adicionales provenientes de enojosas impurezas metalúrgicas comúnmente contenidas en el mismo, tales como berilio, silicio, calcio, magnesio, niobio, hierro, cromo, níquel, y compuestos de los mismos. Especialmente inconveniente es el silicio, ya que los materiales silíceos son particularmente perjudiciales como promotores de emulsión en contactores para la extracción por disolventes, y las materias arcillosas altamente refractarias, que se distribuyen arbitrariamente por todo el equipo donde se efectúa el proceso, tien-

237011



den a convertirse en portadores de radiactividad con actividad superficial. Es, por tanto, muy conveniente tratar la solución de alimentación, de ácido nítrico acuoso, de modo que estos efectos se reduzcan al mínimo.

5 Hemos descubierto que ésto se consigue mediante una fase o etapa de evaporación-digestión, siendo recuperable el ácido nítrico condensado para volver a usarlo en el siguiente ciclo de disolución. Este tratamiento proporciona unas condiciones de solución y temperatura que promueven la formación de sílices estables, las cuales no son perjudiciales en el ciclo de extracción que sigue. Otra clara ventaja de este tratamiento es la conveniente obtención de unas condiciones de alimentación deficientes en iones nitrato. Otro beneficio consiste en que dicho tratamiento sirve para contender con el que es quizá el más notoriamente molesto de todos los productos de fisión: el rutenio. El rutenio exhibe una misteriosa facultad de existir simultáneamente en varios estados de valencia, así como en diferentes formas de asociación molecular, tales como complejos y polímeros, de lo cual resulta que es extremadamente difícil llegar a confinarlo en una sola fase durante la extracción. Las condiciones de deficiencia en iones nitrato suprimen vigorosamente la capacidad de extracción del rutenio, y con la digestión se logran asimismo especies de rutenio menos extraíbles.

25 Después de la digestión de la solución de alimentación, puede ésta entonces ser puesta en contacto con la solución diluyente orgánica de fosfato de trialkilo. El fosfato de trialkilo empleado ha de ser líquido a la temperatura atmosférica ambiente, y comprender de preferencia aproximadamente de 3 a 6 átomos de carbono entre cada uno de sus radicales alkilo (esto es, del fosfato tripropílico al tri-exílico). El extractador más adecuado es

30



VE 1958

237011

5 el fosfato de tri-n-butilo (al que en lo sucesivo se hará referencia bajo el anagrama "TBP"). El diluyente orgánico ha de ser un hidrocarburo inerte, de una densidad netamente distinta de la del agua, con objeto de permitir un tipo de contacto mediante adecuada circulación en contra corriente, sin exigir excesiva capacidad de bombeo. Las fracciones de destilación del petróleo, especialmente del keroseno, constituyen diluyentes particularmente adecuados.

10 Poniendo en contacto la solución acuosa de alimentación, deficiente en iones nitrato, con el extractor orgánico, el torio y el uranio-233 pasan preferentemente a ser contenidos en la fase orgánica, quedando esencialmente todo el protactinio y los productos de fisión confinados en la fase acuosa. El mecanismo que promueve la extracción preferente del torio y del uranio a la fase orgánica, en tanto que el protactinio y los productos de fisión quedan confinados en la fase acuosa, no se comprende aún del todo, y no deseamos adherirnos a teoría particular alguna. Se sugiere, no obstante, que es posible que se formen complejos solubles en disolventes orgánicos de TBP y de torio, uranio y, en menor grado, de ácido nítrico, representados por $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{TBP}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ y $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$. El confinamiento del protactinio y los productos de fisión en la fase acuosa se explica por la incapacidad de éstos para formar complejo con el TBP en las condiciones de deficiencia en iones nitrato de la fase acuosa, ocurriendo en su lugar diversos efectos de hidrólisis y produciéndose especies iónicas no extraíbles de protactinio y productos de fisión.

25 Para destacar más el rigor de la separación, hemos visto que una solución acuosa de limpieza o lavado conteniendo iones nitrato sirve para llevarse de la fase orgánica cualquier pequeña cantidad de protactinio y productos de fisión que se hubieran ex-

237011



58

5 traído. Si bien para proporcionar iones nitrato puede utilizarse
cierto número de sales de nitrato inorgánicas, tales como el ni-
trato de sodio, preferimos utilizar una solución acuosa de nitra-
to de aluminio, deficiente en iones nitrato. Hemos descubierto
además que la provisión de una pequeña cantidad de ion fosfato en
la solución de lavado tiene una inesperada eficacia para la des-
contaminación de la fase orgánica de protactinio. Bajo las con-
10 diciones de trabajo que se describen, se obtienen factores de des-
contaminación, con respecto al protactinio, de 10^2 sin incluir
iones fosfato, y de 10^4 incluyendo iones fosfato. Si la solución
de alimentación es de lingotes de torio simultáneamente disueltos
con sus camisas de aluminio, la inclusión de una pequeña cantidad
de ion ferroso previene ventajosamente la extracción de toda im-
pureza de cromo oxidado a la fase orgánica.

15 La corriente acuosa que procede del ciclo de extracción
contiene virtualmente todo el protactinio y los productos de fi-
sión. El protactinio puede entonces ser separado de los produc-
tos de fisión, si se desea obtener la recuperación individual de
aquél, o bien puede dejársele degenerar en uranio-233 que se se-
20 para entonces de los productos de fisión mediante extracción con
disolvente, como en la anterior etapa de extracción. Un método pa-
ra la separación del protactinio de los productos de fisión, en
la corriente acuosa residual, en ausencia de iones interferentes,
es la sorción selectiva sobre adsorbentes inorgánicos comunes, ta-
25 les como el gel de sílice, seguida de elución del mismo. Otro mé-
todo consiste en la extracción por medios disolventes con solucio-
nes orgánicas de un fosfato de trialkilo o un carbonol de diisoal-
kilo en un diluyente hidrocarburado inerte. El método preferido
para la recuperación del protactinio comprende la precipitación
30 del aluminio de la corriente acuosa en forma de precipitado de

237011



ENE. 1958

cromato de aluminio, precipitado que se lleva selectivamente el protactinio.

5 El extracto orgánico procedente de la columna de extracción, el cual contiene torio y uranio-233, esencialmente descontaminado respecto de protactinio y productos de fisión, se pone en contacto con una corriente acuosa de ácido nítrico diluido bajo condiciones de circulación y acidez cuidadosamente controladas para separar preferentemente el torio de la solución orgánica, en tanto que el uranio queda confinado en dicha solución orgánica. Se
10 ha descubierto que, conjuntamente con esto, es beneficioso eliminar toda pequeña cantidad de uranio-233 mediante lavado de la corriente con nueva solución orgánica del carácter de la utilizada en el ciclo de extracción. La corriente acuosa, que contiene el grueso del producto del proceso global, esto es, el torio, es
15 esencialmente descontaminada y enviada a un evaporador para su concentración. Es necesario un cuidadoso control de las condiciones existentes en la columna de separación del torio, puesto que los coeficientes de distribución tanto del uranio como del torio favorecen a la fase orgánica.

20 La corriente orgánica, que contiene el uranio-233, es puesta entonces en contacto con agua ligeramente acidulada para despojarla del uranio. La solución acuosa de uranio resultante puede hacerse pasar entonces por una columna de cambio de cationes, para purificarla más aún respecto de trazas o indicios de productos de corrosión, así como de torio o productos de fisión. La corriente orgánica empobrecida en uranio es introducida en una columna de recuperación de disolvente, donde se eliminan los productos de descomposición del TBP mediante lavado con una solución
25 acuosa de carbonato de sodio, después de lo cual se vuelve a introducir en el ciclo de tratamiento el disolvente recuperado
30

237011



1956

Terminada la descripción general de nuestro procedimiento, se emprende a continuación una descripción detallada, con referencia al único dibujo que se acompaña y que representa un esquema de conjunto preferido de circulación de nuestro procedimiento.

5 La circulación del proceso principal está indicada con línea gruesa. Volviendo ahora a la disolución de los lingotes de torio con camisa de aluminio, irradiados con neutrones, estos lingotes, que comúnmente contienen 3 moles de torio por mol de aluminio, pueden ser cargados para su disolución en un depósito metálico, preferiblemente de acero inoxidable como todo el equipo de tratamiento.

10 Allí pueden ser disueltos a una temperatura de aproximadamente 110°F - 130°C con un exceso estequiométrico de una solución acuosa de ácido nítrico concentrado conteniendo pequeñas cantidades de ion mercúrico (catalizador de reacción del aluminio) y de ion fluoruro (catalizador de reacción del torio). El exceso estequiométrico exacto utilizado depende de la historia de irradiación del torio; el material de irradiación breve (dos semanas de irradiación) se disuelve en un exceso del 50%, en tanto que el material de largo plazo de irradiación se disuelve incompletamente en un

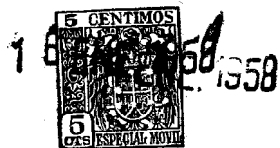
15 75% de exceso y requiere un exceso estequiométrico del 100%. Aun cuando la composición cuantitativa de la solución que hay en el recipiente de disolución queda sometida a considerable variación dentro del alcance de nuestro invento, particularmente por estar sujeta la solución resultante a una etapa de ajuste de alimentación, se prefiere una solución acuosa de composición aproximada:

20 HNO_3 13 N, 0,04 M F^- y 0,003 M Hg^{2+} . La cantidad de ácido nítrico utilizada se calcula sobre la base de 10,0 moles por mol de torio y 7,5 moles por mol de aluminio cargados en el recipiente de disolución. Durante la disolución, que necesita varias horas

25 (hasta cuatro horas de reflujo se necesitan para la disolución de

30

237011



5 las impurezas "azules" de óxido de torio, difícilmente solu-
bles, que lleva el torio metálico), los gases desprendidos,
que consisten principalmente en N_2 y NO , con cantidades secun-
darias o menores de NO_2 , N_2O y H_2 , se ponen en contacto con agua
10 en un condensador para producir ácido nítrico adicional, el cual
puede entonces ser reincorporado al disolvente. El volumen to-
tal de gases desprendidos es de unos 50 litros por kilogramo de
torio. Como sólo se consume alrededor de un 50% del ácido nítri-
co en la reacción, la solución final del disolvente tiene la
15 composición primaria aproximada que sigue: 1,0 M $Th(NO_3)_4$,
0,4 M $Al(NO_3)_3$ y 6,5 M HNO_3 . Al terminarse o completarse la
disolución, puede enfriarse un poco (por ejemplo, a $90^\circ-100^\circ C$)
la solución del disolvente, trasladándola luego a un depósito
de ajuste de la alimentación, para su evaporación y digestión.
20 Durante la destilación se evaporan el exceso de ácido nítrico y
una parte del ácido libre formado por hidrólisis de los nitra-
tos de torio y aluminio, y se recoge el producto de condensa-
ción para sucesivos ciclos de disolución. Se supone que durante
la destilación, los principales componentes del sistema sufren
una deshidratación escalonada; primero es deshidratado y desti-
lado el ácido nítrico; a esto le sigue una deshidratación y des-
nitratación parcial del nitrato de aluminio. Parece ser que no
se produce deshidratación o desnitratación alguna del torio en
25 estas condiciones (el nitrato de aluminio se descompone aparen-
temente a $130^\circ-140^\circ C$, en tanto que el nitrato de torio no lo
hace hasta los $157^\circ-160^\circ C$). Si esta hipótesis es correcta, la
deficiencia en iones nitrato de la solución de alimentación se
debe a la contribución del aluminio, más bien que a la del to-
rio.

30 El residuo de destilación alcanza una acidez máxima (6,75 M



ENE 1958

237011

HNO₃) a una concentración de torio de aproximadamente 1,33 molar, y luego disminuye linealmente en relación con la creciente concentración de torio, como lo indica la Tabla I que va a continuación. Este máximo se cree que corresponde a una región en la que no hay "agua libre", sino solamente agua de hidratación.

TABLA I

Composición de las fracciones residuales y de destilación durante el ciclo de evaporación*

Acidez del producto destilado. (M)	Concentración de residuos calculada		Temperatura del líquido (°C)
	Th (M)	HNO ₃ (N)	
-	1.01	6.07	115
1.66	1.05	6.30	116
3.4	1.11	6.47	117
4.2	1.18	6.60	118
5.0	1.25	6.70	119
6.0	1.33	6.75	120
7.0	1.43	6.72	120
8.2	1.54	6.60	121
9.2	1.67	6.40	122
10.35	1.82	6.02	123
11.1	2.00	5.52	124
11.9	2.22	4.82	126
12.25	2.50	3.88	129
12.3	2.86	2.68	134
11.2	3.33	1.25	142
9.9	3.64	0.47	149
9.6	4.00	-0.45**	157
10.3	4.45	-1.65	167
11.6	5.00	-3.30	177
14.0	5.72	-5.75	185
15.5	6.66	-9.30	190

* Exceso de ácido nítrico: 100%
Fracciones de destilado de 10 ml.

** Los valores negativos se refieren a deficiencia en iones nitrato.

La evaporación debe continuarse hasta que la solución de alimentación alcanza una concentración aproximada 4 - 4,2 molar de torio, 1,6 - 1,8 molar de aluminio y 0,2 - 0,4 normal defi-

237011



5 ciente en iones nitrato. Esta concentración puede alcanzarse sin cristalización perjudicial de nitrato u óxido de torio o de alúmina. La solución residual se diluye entonces con agua para obtener, además de varias impurezas metalúrgicas, de co-
rosión y productos de fisión, una solución de alimentación de una composición aproximada 0,4 - 0,6 molar de nitrato de alumi-
nio, 0,1 - 0,2 normal de deficiencia en iones nitrato, 1,0 - 2,0 molar de nitrato de torio, 0,02 - 0,1 molar de ion fluoruro y 0,002 - 0,02 molar de ion mercúrico, y pequeñas concentra-
10 ciones de protactinio y uranio-233, según la edad y la historia de irradiación del lingote. Son concentraciones características de uranio, aproximadamente, 0,0013 molar, o unos 3 gramos por li-
tro, y del protactinio unas 0,00006 molar. Puede tolerarse una solución de alimentación más ácida si se compensa con un incre-
15 mento en la deficiencia de iones nitrato de la solución de limpieza o lavado. Una solución de alimentación típica, de torio refrigerado durante 80 días, puede presentar el siguiente es-
pectro práctico de actividad beta, en cuantos por minuto y por mililitro al 10% de geometría: 3×10^{10} de protactinio-233;
20 4×10^8 de tierras raras totales; 2×10^7 de zirconio; 2×10^7 de niobio; y 5×10^6 de rutenio. Estas actividades constituyen los principales problemas de descontaminación del proceso.

Los beneficios del ciclo de evaporación-digestión son numerosos. Las impurezas siliciosas, peligrosos promotores de emulsión y adsorbentes de radiactividad, quedan deshidratadas e inactivas superficialmente. Los materiales siliciosos digeridos no aceptan el rendimiento de la extracción, y no es necesario eliminarlos de la solución de alimentación, lo que representa una nueva simplificación de proceso. Todo componente de óxi-
do de torio que quede sin disolver es disuelto. Finalmente, la
30



237011

solución resultante, deficiente en iones nitrato, permite variar las condiciones de trabajo de la columna de extracción (cuando se utiliza como medio de contacto una columna) sin interrupción de la continuidad de la operación. Quizá la mayor ventaja de la solución de alimentación deficiente en iones nitrato, aparte de suprimir la tendencia a la extracción de protactinio, es la gran reducción de la tendencia del rutenio a ser extraído por el medio orgánico. Los coeficientes de distribución del rutenio (orgánico acuoso) en la etapa de extracción disminuyen desde aproximadamente 10^{-2} a 10^{-4} al pasar de alimentaciones ácidas a deficientes en iones nitrato, como se indica en la Tabla II a continuación. Esta tabla también pone de manifiesto que si el ajuste de la alimentación se efectúa en vasijas de vidrio, más bien que en las de acero inoxidable preferido, resulta ventajoso el empleo de una pequeña cantidad de ion ferroso.

TABLA II

Factores de descontaminación de nitrato, y coeficientes de distribución obtenidos en columna de extracción como resultado de la etapa de ajuste de alimentación

Operación	Factor de descontaminación		Coeficiente de distribución (orgánica acuosa)		Acido nítrico en alimentación. (molar)	Observaciones.
	Bruto	Ra	8ª etapa de lavado. (parte superior de la columna de extracción)	5ª etapa de extracción.		
1	127	8	0.86	2×10^{-3}	0.56	Alimentación ácida-sin ajuste
2	96	8	1.03	0.016	0.60	Alimentación ácida-sin ajuste
3	2.8×10^3	238	0.74	3×10^{-4}	-0.15*	Alimentación deficiente en iones nitrato-ajuste de alimentación.
4	2.2×10^3	244	0.58	2×10^{-4}	-0.44	Alimentación deficiente en iones nitrato-ajuste de alimentación.
5	1.5×10^3	160	0.62	3×10^{-4}	-0.46	Alimentación deficiente en iones nitrato-ajuste de alimentación.
6	1.33×10^4	740	0.74	5×10^{-4}	-0.14	Ajuste de alimentación en presencia de 0,01M Fett
7	1.31×10^4	823	0.84	6×10^{-4}	-0.20	Ajuste de alimentación en presencia de 0,01M Fett
8	1.77×10^4	875	0.79	4×10^{-3}	-0.28	Ajuste de alimentación en presencia de 0,005M Fett
9	1.03×10^4	940	1.37	5×10^{-4}	-0.06	Ajuste de alimentación en presencia de 0,0025M Fett
10	1.68×10^4	1010	1.04	3×10^{-4}	-0.45	Ajuste de alimentación en presencia de acero inoxidable tipo 309 SW b.

* Los valores negativos indican deficiencia en iones nitrato.-



237011



358

237011

La deficiencia en iones nitrato de nuestras soluciones de alimentación y lavado puede ser determinada, de una manera, mediante valoración o graduación volumétrica con un álcali normalizado, después de combinar con oxalato los iones metálicos polivalentes. Los reactivos son una solución de oxalato potásico saturada, 0,1N NaOH normalizado contra ftalato ácido de potasio, y 0,1N HCl normalizado contra el NaOH precedente. Una parte alícuota de la muestra se lleva mediante pipeta a una bureta o vasija de valoración, en la que se coloca una pequeña barra magnética agitadora. Si se requirieran menos de 5 ml de una solución 0,1N de NaOH para neutralizar la acidez estimada de la muestra, se introduce con la pipeta una "espiga" de HCl en el recipiente de titulación. A continuación se introducen en la misma 10 ml de la solución de oxalato de potasio, se tampona un valorador automático Beckman y se ajusta el cuadrante indicador del pH a una lectura de 7,0, valorando con el NaOH. El cálculo para obtener los miliequivalentes totales de deficiencia de iones nitrato en la muestra es:

$$(\text{ml de base} \times \underline{N} \text{ de base}) - (\text{ml de "espiga"} \times \underline{N} \text{ de "espiga"})$$

A continuación de la etapa de ajuste, la solución de alimentación resultante se pone en contacto con la solución orgánica de fosfato de trialkilo. Como ya se ha indicado, los diluyentes más adecuados son las fracciones hidrocarbурadas del petróleo, especialmente los hidrocarburos saturados (parafinas y naftenos). Son particularmente apropiadas las fracciones de keroseno que tienen un peso específico de unos 0,75 gr/cm³, un margen de ebullición de 300°-400°F (148,9° -204,4°C) y un punto de inflamación de unos 120°F (48,9°C). Dichos diluyentes se encuentran a la venta en el mercado bajo los nombres comerciales de "Varsol", "Esso 107", "Shell HFMS", "Gluf BT", "Atlantic

237011



5 Ultrasetene" y "Shell Sol 72". Los diluyentes tipo "Amsco" disfrutan mayor predicamento, siendo el preferido el "Amsco 125-82". Un margen satisfactorio de composición de la sustancia extractora orgánica es aproximadamente el de un 30% a un 60% de fosfato de trialkilo, en volumen, siendo el resto un diluyente inerte. Desde el punto de vista práctico de la provisión de capacidad extractora suficiente para el producto de mayor volumen, el torio, preferimos emplear una solución de la composición volumétrica aproximada del 42% (o 1,5 M) de TBP y el 58% de diluyente, solución que tiene un peso específico menor de 10 0,9 gr/cm³. Ha de entenderse, no obstante, que la composición de la sustancia extractora puede variar, siempre que se hagan ajustes compensadores de la concentración de torio en la solución de alimentación y/o de los caudales relativos o volúmenes de contacto de alimentación a sustancia extractora sin que ello 15 afecte seriamente a la eficacia del proceso.

Como pudiera esperarse al poner en contacto soluciones orgánicas de tan complejo carácter como las fracciones de petróleo con ácidos acuosos, se forman inevitablemente ciertos 20 productos de degradación. Especialmente molestos resultan ser los contribuyentes olefínicos y aromáticos a la fracción de keroseno, así como indicios de ácidos, álcalis y materias en suspensión. Los indicios de componentes aromáticos contribuyen a la formación de una segunda fase orgánica mediante extracción de un complejo polimerizado de TBP y de torio. Estos componentes indeseables pueden ser eliminados del diluyente mediante un tratamiento previo que dé un diluyente parafínico esencialmente saturado. En un método de tratamiento previo se lava el diluyente 25 con 1/100 en volumen de cloruro de cromilo, se filtra, se lava con cáustico y después con agua. Aún cuando este método da un 30

237011

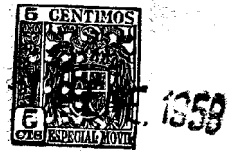


15 1958

diluyente hidrocarburado altamente estable, no es adecuado para su empleo en gran escala debido a la naturaleza corrosiva y al elevado coste del cloruro de cromilo. En un tratamiento previo mejor considerado, el diluyente se mezcla con 1/5 a 1/10 en volumen de ácido sulfúrico fumante, se agita durante una hora, se separan las fases, se lava el diluyente con agua, se neutraliza con una disolución 0,1 a 1,0 molar de carbonato de sodio y se le dá un lavado final con agua. Este tratamiento puede utilizarse conjuntamente con un contacto con gel de sílice, pues el gel de sílice exhibe una tendencia a adsorber olefinas y sustancias aromáticas.

El fosfato de tributilo extractor tiene también ciertos productos de hidrólisis, fosfato de di- y monobutilo, que tienden activamente a formar complejo con el torio. El complejo de torio y fosfato de monobutilo no es extraído, aparentemente, de la fase acuosa, y queda en forma de precipitado coloidal, emulsionador, en tanto que el complejo de torio y fosfato de dibutilo aparece también en forma de precipitado coloidal pero tiende a seguir a la fase orgánica. Estos productos de hidrólisis del TBP pueden ser eliminados, según un método satisfactorio, antes de su utilización en el proceso, mediante lavado con 1/5 en volumen de una solución 1,0 molar de hidróxido de sodio, seguido de tres de 1/5 en volumen de 0,1 molar carbonato de sodio o hidróxido de sodio. Estos tratamientos previos, además de eliminar los productos de degradación potencialmente emulsionadores e impedir las pérdidas de torio, hacen al diluyente más estable a las destructivas radiaciones nucleares, y aumentan la descontaminación del torio y del uranio con respecto a los productos de fisión, en el ciclo de extracción. Por ejemplo, el factor de descontaminación de iodo varía desde 2-8, con la sustancia extractora sin

237011



tratar, hasta unos 200, con el extractor previamente tratado.

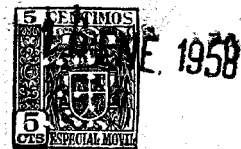
Para llevar a cabo la extracción, la sustancia orgánica extractora se pone en contacto íntimamente, y de preferencia a contracorriente, con la solución acuosa de alimentación. Pueden utilizarse virtualmente cualesquiera medios de contacto de extracción por disolvente, tales como embudos separadores, clarificadores-mezcladores, columnas rellenas u otros similares. Para trabajar en gran escala resultan notablemente eficaces las columnas de impulsos (ésto es, una columna vertical cruzada por una pluralidad de placas de acero inoxidable perforadas horizontales; el contenido de la columna es impulsado periódica y sucesivamente de arriba a abajo, siendo por consiguiente mezclado de modo turbulento al pasar a través de las perforaciones de las placas y dotado de nuevas superficies de contacto para la extracción en grado mucho mayor que el esperado de una simple operación a contracorriente). Parecería lógico el empleo de caudales o velocidades de circulación variables para trabajar en columna sin dejar de lograr una separación eficiente, siempre que se efectuaran ajustes compensatorios de longitud de columna, tiempo de contacto y concentraciones de las soluciones de alimentación, de TBP y de lavado o limpieza. Se prefiere, no obstante, por lo general, para la extracción, que el caudal o velocidad de circulación del extractor orgánico exceda un número de veces al de la alimentación acuosa. Generalmente, pueden muy satisfactoriamente ponerse en práctica desviaciones de aproximadamente $\pm 20\%$ de los caudales o velocidades de circulación, bajo las condiciones de proceso preferidas que se citan más adelante, pero para una recuperación y descontaminación óptimas del producto deben emplearse los valores exactos. Las velocidades de circulación o caudales relativos de las diversas corrientes del proceso se basan, por conveniencia, tomando el va-

237011



lor 1,0 para la corriente de alimentación, en la que las unidades pueden ser mililitros por minuto, litros por hora, galones por día o volúmenes de contacto relativos (en sistemas a contracorriente por cargas separadas). Se utiliza la expresión "relación de caudales volumétricos" como medio conveniente de dar a entender las relaciones de caudales en todo el sistema del proceso. Considerando que el extractor orgánico sea de un peso específico menor de 1, como sucede con el sistema preferido 42% TBP - 58% diluyente, de modo tal que las corrientes orgánicas tienden a subir en las columnas mientras las corrientes acuosas descienden, puede apreciarse fácilmente el funcionamiento preferido en columna bosquejado en el esquema de circulación. La solución acuosa de alimentación (corriente IAF en dicha hoja) es introducida cerca del punto medio de la columna IA a una relación de caudales volumétricos de aproximadamente 1,0, en tanto que el extractor, 42% TBP - 58% Amsco (corriente IAX) es introducido por el fondo de la columna a una relación de caudales de aproximadamente 5,0 y circula hacia arriba a través de la columna, efectuando de ese modo la extracción del torio y del uranio-233 en la parte inferior de la columna. Por la parte superior de la columna entra una solución acuosa de lavado o limpieza (IAS) de una composición aproximada de 0,55 molar de nitrato de aluminio, 0,3 normal deficiente en ión nitrato, 0,01 molar de sulfato ferroso y 0,003 molar de ácido fosfórico, a una relación de caudales volumétricos de aproximadamente 1,0. La solución acuosa de lavado circula hacia abajo en contacto íntimo con la corriente ascendente de extracto orgánico, limpiando así el extracto, y al llegar al punto de alimentación se mezcla con la solución de alimentación acuosa que fluye hacia abajo a través de la corriente ascendente del extractor orgánico. Alre-

237011



5 dedor de una media docena de etapas de lavado a contracorriente es todo lo que hace falta. Naturalmente, si se empleara una solución extractora de peso específico mayor que el de la solución de alimentación, los puntos de introducción en la columna se invertirían. El extracto orgánico (IAU) conteniendo torio y uranio-233, que se halla esencialmente descontaminado de protactinio y productos de fisión, es continuamente retirado de la parte superior de la columna a una relación de caudales volumétricos de aproximadamente 5,0, y la corriente de producto acuoso (IAP), de una concentración aproximada 0,5 molar de nitrato de aluminio y de 0,3 normal de deficiencia en iones nitrato, y conteniendo virtualmente todo el protactinio y más de un 95% de los productos de fisión, es retirada continuamente desde la parte inferior de la columna a una relación de caudales volumétricos de aproximadamente 1,8.

10

15

Bajo estas relaciones de caudales volumétricos preferidas, la capacidad de TBP de la corriente orgánica proporciona 5,0 moles del TBP por mol de nitrato de torio, y puede considerarse que la corriente orgánica resulta saturada de torio en alrededor de un 80%; no obstante, en las proximidades de la placa de alimentación este valor puede llegar a un 95% a 100%, debido a cierto grado de reflujo de la sección de lavado. Esta característica tiene mucha importancia para la descontaminación con respecto a los productos de fisión constituidos de tierras raras, que se extraerían en presencia de un gran exceso de TBP y que se ha visto normalmente que sufren extenso reflujo en la sección inferior de la columna de extracción.

20

25

La corriente IAP puede ser sometida a una amplia variedad de tratamientos, según el producto que se desee. Para la recuperación del protactinio se dispone de un número de programas

30



MAY 1958

237011

alternativos de recuperación. Uno de ellos implica la extracción directa del protactinio a partir de una corriente IAP acidulada. Aun cuando el protactinio no se puede extraer de una solución acuosa deficiente en iones nitrato, puede ser selectivamente extraído de soluciones acuosas ácidas mediante una solución orgánica de un fosfato de trialkilo o de un carbonol de diisocalkilo, tal como el carbonol de diisopropilo o de diisobutilo en un diluyente inerte del carácter antes descrito. El extracto orgánico puede entonces ser despojado del protactinio con agua ligeramente acidulada, o, preferiblemente, con una solución acuosa de fluoruro alcalino, por ejemplo, una solución de fluoruro de sodio. Otro método comprende la adsorción del protactinio por medio de varios adsorbentes inorgánicos sólidos como el gel de sílice. El protactinio parece ser adsorbido cuantitativamente sobre el adsorbente en ausencia de iones interferentes tales como los de hierro, niobio, zirconio y cromo, y la resolución de todo producto de fisión adsorbido con el protactinio, mediante el empleo de eluyentes selectivos, proporciona un medio de obtener elevadas concentraciones del componente. Son eluyentes satisfactorios las soluciones ácidas acuosas; las soluciones acuosas de ácido carboxílico son particularmente eficaces, prefiriéndose el ácido oxálico acuoso.

El método preferido de precipitación de cromato para la recuperación del protactinio comprende el ajuste de la corriente IAP a la concentración aproximada 0,03 a 0,1 molar de cromato de sodio. Este se concentra por evaporación a aproximadamente 2,5 molar de nitrato de aluminio, 0,5 a 1,3 normal deficiente en iones nitrato y 0,1 a 0,5 molar de cromato. Se forma entonces un precipitado de cromato de aluminio, identificado por tanteo como $Al_2 (CrO_4) (NO_3)_4 \cdot 12 H_2O$, que arrastra al protactinio. Es in-

237011

16



5 interesante notar que este precipitado se formará solamente en
soluciones deficientes en iones nitrato, y no en soluciones
neutras o ácidas. La cantidad de protactinio que lleva el pre-
cipitado parece variar con el intervalo de tiempo durante el
cual se deja el precipitado en contacto con la solución que
sobrenada llevando los productos de fisión; una hora da una
adsorción de protactinio del 80%, mientras que prolongando el
tiempo a 4-6 horas se obtiene un 85%-95% de adsorción. El fac-
tor de concentración de protactinio alcanzado es de alrededor
10 de 50, debido al relativamente pequeño volumen del precipita-
do portador. El precipitado se separa, mediante centrifugación
u otro método adecuado, de la solución que sobrenada, y de és-
ta se dispone como de un residuo permanente, o como fuente de
radioisótopos. El precipitado de cromato puede almacenarse co-
15 mo fuente de uranio-233 isotópicamente puro o bien para la re-
cuperación del protactinio, fácilmente disuelto en ácido ní-
trico diluído, del cual se extrae con un extractor orgánico del
tipo antes descrito, despojando éste a su vez del protactinio
con ácido nítrico diluído o con fluoruro de sodio acuoso.

20 Si hubiera mayor interés en recuperar el uranio-233
que el protactinio, lo cual es desde luego el caso normal, pue-
de almacenarse la corriente acuosa para permitir la degenera-
ción del protactinio (se considera que, para llegar a una de-
generación completa con fines prácticos, hacen falta unos 10
25 períodos de semidesintegración), después de lo cual puede re-
cuperarse fácilmente el uranio mediante extracción con disol-
vente. De este enfoque de la cuestión se deriva un número de
diferentes ventajas. Podrían tolerarse mayores pérdidas de ura-
nio y torio en la etapa de extracción (generalmente son alcan-
30 zables más altos factores de descontaminación de productos de



ENE 1958

237011

fisión a un ligero coste de recuperación del producto), puesto que este procedimiento, en efecto, conduce a un segundo ciclo de extracción; haría falta menos blindaje o protección; se recuperaría todo el uranio; y podría ser sometido a proceso un material de período de enfriamiento muy breve sin temor a la pérdida en forma de protactinio. Inconvenientes de menor cuantía serían la provisión de medios de almacenamiento, y la obtención de un producto final no tan isotópicamente puro como el uranio derivado del protactinio ya separado (habría presentes ligeras cantidades de uranio-232 y uranio-234).

La corriente IAU contiene el extracto orgánico de torio y uranio. Como antes se ha indicado, tanto el torio como el uranio forman complejos con TBP y muestran cierta tendencia a permanecer en la fase de extracto orgánico en contacto con una solución acuosa de ácido nítrico. Por consiguiente, la separación del torio con respecto al uranio depende de la elección de condiciones que favorezcan el paso del torio a la corriente acuosa manteniendo, sin embargo, la solubilidad del uranio en la solución orgánica. Esta separación se hace aún más difícil por la gran disparidad de concentraciones de torio y uranio; las relaciones de torio a uranio en la corriente IAU son comúnmente del orden de 1000:1. Hemos descubierto que esta delicada separación puede lograrse mediante el ajuste sensitivo de caudales y acidez de la solución separadora. Estos parámetros no permiten una amplia variación. La solución separadora ha de ser aproximadamente 0,1 a 0,5 molar de ácido nítrico, siendo la preferida 0,2 molar de ácido nítrico. Aun cuando una mayor concentración de ácido nítrico da robustez salina para la distribución del torio a la fase acuosa, se hace más difícil la subsiguiente purificación del uranio mediante transmisión o cambio de iones; el uranio no es

237011



JUN. 1958

absorbido sobre la resina en una banda tan concentrada desde
soluciones ácidas. La solución de lavado o limpieza, que reex-
trae o agota el uranio arrastrado en la corriente acuosa, ha de
tener el mismo carácter de la sustancia extractora empleada, pre-
5 firiéndose una solución de aproximadamente 42% TBP - 58% Amsco.
Como en el caso de las soluciones separadoras, con elevadas con-
centraciones de TBP en el lavado, o mayores caudales o veloci-
dades de circulación, se tiende a obtener mayor eficiencia en la
reextracción del uranio, pero ésto puede ser a expensas de la
10 recuperación del torio. Por lo general, los caudales o veloci-
dades de circulación de las soluciones orgánica de alimentación
y acuosa de separación han de ser aproximadamente iguales, mien-
tras la velocidad de circulación de la solución orgánica de la-
vado ha de ser considerablemente menor, por ejemplo, aproxima-
15 damente del 10% al 30% de la de las otras corrientes.

Teniendo ésto en cuenta, la corriente IAU se hace pasar
en cascada, a una relación de caudales volumétricos de aproxi-
madamente 5,2 al punto medio de la columna de separación del
torio (columna IB). El torio es separado con una solución acuosa
20 de 0,2 molar de ácido nítrico, que baja por la columna a una re-
lación de caudales volumétricos de aproximadamente 5,8, y esta
solución orgánica es lavada por una corriente orgánica (corrien-
te IBS) que se introduce por el fondo de la columna a una rela-
ción de caudales volumétricos de aproximadamente 1,6. La corrien-
te acuosa de separación es preferiblemente una corriente dividi-
25 da, que representa la circulación combinada de una solución 0,24
molar de ácido nítrico (corriente IB'X) introducida a una rela-
ción de caudales de aproximadamente 4,8 a poca distancia por ba-
jo de la parte alta de la columna, y una corriente de agua muy
30 ligeramente acidulada (corriente IBX) introducida a una relación



1958

237011

de caudales volumétricos de aproximadamente 1,0 por la parte superior de la columna. La corriente IBX sirve para eliminar esencialmente todo el ácido nítrico de la corriente ascendente que contiene uranio-233, antes de su introducción en la subsiguiente columna de separación. Las condiciones acuosas se mantienen así a una concentración aproximada 0,2 molar de ácido nítrico a lo largo de la mayor parte de la columna, lo que permitirá la separación del torio hacia la corriente acuosa y la retención del uranio en la corriente orgánica. La corriente de agua que entra por la parte alta de la columna permite cierto reflujó de uranio, pero es necesario eliminar el ácido nítrico de la fase orgánica de modo que el subsiguiente ciclo de separación del uranio y transmisión o cambio de iones funcione al máximo rendimiento. El funcionamiento de la columna IB es extremadamente eficaz para la separación del uranio y del torio; así, mientras la corriente IAU contiene comúnmente torio y uranio en la relación Th:U de 1000:1, la corriente IBU contiene torio y uranio en relación Th:U de solamente 1:50.

La corriente del producto acuoso de torio (corriente IBT) abandona la columna a una relación volumétrica de caudales de aproximadamente 6,0, y tiene una composición aproximada de 0,25 molar de nitrato de torio y 0,2 molar de ácido nítrico. Se lleva a un evaporador continuo y se concentra a aproximadamente 2,0 molar de nitrato de torio y 1,2 molar de ácido nítrico. El ciclo de evaporación está ideado de modo que permita el máximo de destilación de todo TBP que contamine la corriente del producto, así como para concentrar el producto. Los productos de condensación se desechan como residuo químico. Por lo regular puede conseguirse un factor de descontaminación del torio de 10^4 . La descontaminación del torio con respecto al rutenio puede mejorarse en



237011

un factor de 10^2 precipitando el torio de la solución de producto concentrado en forma del oxalato.

5 La corriente orgánica procedente de la columna de separación (corriente IBU), que contiene todo el uranio-233 y tiene una concentración de ácido nítrico menor de aproximadamente 0,01 molar, se pasa en cascada a la parte inferior de la columna de separación del uranio (columna IC) a una relación volumétrica de caudales de aproximadamente 6,6. El uranio puede ser fácilmente separado de la solución orgánica con agua (se prefiere agua desmineralizada para impedir la introducción de contaminantes en un producto que se está recuperando casi hasta el límite de indicios). Ahora bien, para prevenir el emulsio-

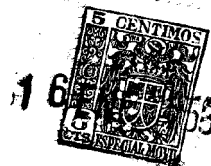
10 namiento de la fase orgánica es ventajosa la introducción de una ligera cantidad de ácido nítrico; ésto debe mantenerse en un mínimo para no reducir la saturación de uranio de la resina de transmisión o cambio de iones. Así, se introduce una corriente acuosa de ácido nítrico muy diluido, por ejemplo, de una concentración aproximadamente 0,002 molar, en la parte superior

15 de la columna (corriente ICX) a una relación volumétrica de caudales de aproximadamente 1,33, la cual sirve para separar el uranio-233 de la corriente orgánica ascendente. El producto acuoso de uranio (corriente ICU) es de una composición aproximada 0,001 molar de nitrato de uranilo y 0,01 molar de ácido nítrico, y contiene indicios de actividad de protactinio, nioy y zirconio, e indicios de productos de corrosión. El uranio

25 puede ser recuperado de dicha solución mediante un número de procedimientos de separación cromatográfica, especialmente los que utilizan cepas de resina orgánica desmenuzada de transmisión o cambio de cationes.

30 Puede utilizarse satisfactoriamente una amplia variedad

237011



de transmisores de cationes, tales como resinas orgánicas sintéticas conteniendo $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ como grupos de transmisión activos. No obstante, se pueden obtener resultados extremadamente ventajosos con resinas orgánicas relativamente inertes conteniendo grupos ácidos sulfónicos nucleares, ésto es, resinas que contienen numerosos grupos $\text{R}-\text{SO}_3-\text{R}'$ en los cuales R es un grupo orgánico tal como un grupo metilénico, y en los que R' es hidrógeno o un catión metálico, siendo preferidos como cationes metálicos los alcalinos, especialmente el sodio.

Unas resinas particularmente satisfactorias dentro de este grupo son las resinas de fenol-formaldehído sulfonadas, si bien se prefieren las resinas de polistireno sulfonadas debido a su mayor capacidad de transmisión, resistencia a la ruptura física bajo radiaciones ionizantes y estabilidad química ante agentes de elución. Ambos tipos de resina contienen una pluralidad de grupos ácidos sulfónicos de metileno ($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), y en el proceso de adsorción el hidrógeno o sodio del grupo ácido sulfónico es sustituido por un catión de la sustancia a adsorber, que de ese modo forma una molécula asociada más o menos libremente con la resina. Entre los polímeros de hidrocarburos aromáticos sulfonados nucleares que pueden emplearse satisfactoriamente en nuestra invención están los descritos en la patente U.S. nº 2.366.077 de G. F. D'Alelic, y en la patente U.S. nº 2.204.539 de H. Wassenegger y K. Jaeger. Por razones de fácil disponibilidad, se hace referencia a las siguientes resinas de nombre comercial registrado, que son excelentes: Dowex-30; Rohm & Haas IR-100 y IR-120; Ionics, Inc. CR-51; y Dowex-50 (polímero de enlace transversal de benceno y polivinilo sulfonado, que es la resina preferida para uso en nuestra invención).

237011



ENE 1958

5 Para la deseada recuperación casi cuantitativa del uranio de la corriente ICU, la siguiente sucesión de etapas resulta ser especialmente eficaz. La corriente ICU se pasa primero a través de una columna de gel de sílice para la eliminación de todo indicio de actividades de protactinio, niobio o zirconio, y después a través de una pequeña columna de Dowex-50. La columna inicialmente se satura de uranio, pero el uranio es gradualmente desplazado por indicios de torio, más energicamente adsorbido, y de productos de corrosión. La sustancia efluente de la pequeña columna se pasa luego a una columna mayor de Dowex-50 para nueva concentración y descontaminación del uranio-233. El uranio puede ser eluido con una amplia variedad de eluyentes ácidos acuosos. Son especialmente adecuadas las soluciones de acetato y citrato, si bien se prefiere una solución acuosa de aproximadamente 0,2 molar de acetato amónico y 0,4 molar de ácido acético.

10

15

20 Finalmente, la corriente orgánica procedente de la columna de separación (columna ICW) se lleva en cascada a una columna de recuperación de disolvente, donde es lavada con 0,2 molar de carbonato de sodio para eliminar los productos de degradación del TBP. Al abandonar el disolvente esta columna, es centrifugado para asegurar la remoción de todo producto de descomposición, y pasado luego mediante una bomba al lugar de almacenamiento para introducirlo de nuevo en el ciclo del sistema de tratamiento.

25

Para ilustrar nuestra invención con mayor detalle se ofrecen los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

30 Se siguió esencialmente el procedimiento bosquejado en la hoja o esquema de circulación, salvo que fué omitido el ci-

237011



clo de evaporación-digestión.

Las columnas de contacto eran columnas de impulsos de vidrio, de 0,5 pulgadas (12,7 mm) de diámetro interior, con accesorios, placas y separadores de acero inoxidable. La separación entre placas en las columnas era de 1,0 pulgada (25,4 mm) excepto en la sección de extracción de la columna IA, donde era de 0,5 pulgadas (12,7 mm). La corriente orgánica pasaba en cascada de la columna IA a la columna IB y a la columna IC. Todas las corrientes acuosas estaban impulsadas por bombas, y podían regularse estrechamente y con precisión. La circulación de las corrientes primarias de disolvente era regulada estrangulando vapor a presión procedente de un depósito principal. La columna IA estaba equipada con un separador de retención en la tubería IAU. Hubo alrededor de una hora de detención en la tubería IAU, entre las columnas IA e IB, incluyendo la del separador de retención. En la tubería de transmisión IBU hubo una detención de alrededor de 15 minutos.

Se disolvió en 3,6 litros de HNO_3 al 70%, en un depósito de disolución de acero inoxidable y a $110^\circ\text{--}115^\circ\text{C}$, un lingote de torio irradiado con camisa de aluminio, de 6 pulgadas (15 cm) de longitud (aproximadamente 1000 gramos de U-233 por tonelada) enfriado durante unos 180 días; utilizando como catalizadores $0,005\text{ M Hg}^{2+}$ y $0,075\text{ M F}^-$. La solución del depósito fué ajustada a las condiciones de corriente IAF indicadas en la Tabla V, más adelante, mediante dilución con agua y ácido nítrico. Estando aún en el depósito de disolución, la solución de alimentación ajustada fué enfriada a la temperatura ambiente de la habitación, puesta a $0,005\text{ M en HIO}_4$ y dejada en digestión durante 15 minutos; se puso luego a $0,5\text{ M en ácido fórmico}$ y se elevó la temperatura a $108^\circ\text{--}110^\circ\text{C}$ duran-



237011

te tres horas. Después de enfriada, la alimentación se pasó, sin filtrar, a un depósito de retención de acero inoxidable.

La Tabla III que sigue indica la composición y caudales o velocidades de circulación de las corrientes entrantes y las diversas alturas de columna.

TABLA III
Condiciones de la operación

Corriente	Composición	Caudal	Relación de caudales.
IAF	Th, 1,5 M HNO ₃ , 0,5 N Al, 0,8 M U-233, 0,36 mg/ml _g Bruto, 4,6 x 10 ⁹ c/min/ml Pa, 3,71 x 10 ⁹ c/min/ml Ru, 6,3 x 10 ⁶ c/min/ml Nb, 1,15 x 10 ⁷ c/min/ml Zr, 4,9 x 10 ⁷ c/min/ml Total tierras raras, 2,58 x 10 ⁸ c/min/ml	90 ml/h	1,0
IAS	Al, 0,6 M HNO ₃ , 0,75 N deficiente en iones nitrato.		1,0
IAX	TBP, 42,5% Amsco 125-90W (preacondicionada) 57% (La mezcla diluyente también preacondicionada mediante 1 hora de contacto con 60g de Ca (OH) ₂ por litro, y filtrado.		5,0
IB'X	HNO ₃ , 0,24 N		4,8
IBX	HNO ₃ , 0,01 N		1,0
IBS	TBP, 42,5% Amsco 125-90W, 57,5% (preacondicionada)		1,6
ICX	HNO ₃ , 0,01 N		1,32

237011



Alturas de columna

Columna IA	4 pies (1,2 m) de extracción; 6 pies (1,8 m) de limpieza.
Columna IB	2 pies (0,6 m) de limpieza; 4 pies (1,2 m) de 0,24 N HNO ₃ de separación y 2,0 pies (0,6 m) de 0,01 N de separación (solución separadora dividida).
Columna IC	5 pies (1,5 m) de separación.

5

10

15

Los resultados de esta operación, que duró aproximadamente 35 horas, indicaban que se había obtenido recuperaciones del 98,2% de torio y 96% de uranio, así como una excelente descontaminación respecto de productos de fisión. Las tablas que siguen dan la composición analítica típica de corrientes de producto y residuo a funcionamiento constante. Con respecto a la columna IA, no se tomaron muestras de las corrientes IAU e IAP después de introducir la alimentación radiactiva en las columnas, pero las muestras tomadas durante el comienzo no radiactivo de la operación se analizaron, y los valores obtenidos se utilizaron para calcular las pérdidas durante el proceso.

TABLA IV

20

Análisis de las corrientes de producto y residuo de la columna IA durante la operación de equilibrio del comienzo no radiactivo.

Corriente	Composición
IAU	Th, 67,4 mg/ml U, 0,14 mg/ml H ⁺ , 0,004 N deficiente en iones nitrato.
IAP	Th, 0,095 mg/ml U, 0,000037 mg/ml* H ⁺ , 0,04 N deficiente en iones nitrato.

25

30

* Esta cifra se basa en una concentración de uranio de 1,0 mg/ml en la alimentación en operaciones no radiactivas.



237011

TABLA V

Análisis de corrientes de producto y residuo de las columnas IB e IC durante operación radiactiva

5

Corriente	Composición	Factor de des-contaminación del producto.
IBT (producto torio)	Th 57 mg/ml (98,2% recuperación)	
	H ⁺ 0,15 N	
	U ²³³ 1,2 x 10 ⁴ c/min/ml (1,5% pérdida)	
	Bruto 9 x 10 ⁴ c/m/ml	8,5 x 10 ³
	Pa 2 x 10 ⁴ c/m/ml	3 x 10 ⁴
	Ru 1 x 10 ⁴ c/m/ml	100
	Nb 2 x 10 ³ c/m/ml	9,5 x 10 ²
	Zr 2 x 10 ³ c/m/ml	4,0 x 10 ³
T.R. 2 x 10 ³ c/m/ml total	2,2 x 10 ⁴	
ICU (producto uranio)	U ²³³ 2,9 x 10 ⁶ (96% recuperación)	
	H ⁺ 0,1 N	
	Th 0,2 mg/ml (factor separación U:Th, 10 ⁴)	
	Bruto 6,0 x 10 ³ c/m/ml.	5,9 x 10 ⁵
	Ru 4,0 x 10 ³ c/m/ml.	1,2 x 10 ³
	Nb 700 c/m/ml.	1,3 x 10 ⁴
	Zr 50 c/m/ml.	7,7 x 10 ⁵
	T. R. 20 c/m/ml total	1 x 10 ⁷
ICW (residuo orgánico).	Th 0,01 mg/ml	
	H ⁺ -----	
	U ²³³ 1 x 10 ³ c/m/ml (0,25% pérdida)	
	Bruto 9 x 10 ³ c/m/ml	
	Ru 4 x 10 ³ c/m/ml	
	Nb 200 c/m/ml	
	Zr 300 c/m/ml	
T.R. 20 c/m/ml total.		

10

15

20

EJEMPLOS 2 - 4

25

Estos ejemplos registran los resultados de unas operaciones de instalación piloto, cada una de las cuales duró de dos a tres días. Excepto en los momentos que se indican, se siguió exactamente el procedimiento según el esquema de circulación.

30

Las columnas IA, IB e IC eran columnas de impulsión de acero inoxidable de 5 pulgadas (127 mm) de diámetro interno. La columna IA era una sola torre vertical, mientras las columnas IB e IC eran del tipo "concatenado", es decir, estaban hechas de

237011



ENE 1958

una serie de secciones verticales enlazadas de menor altura que la columna IA, pero funcionando como una sola columna de longitud total equivalente con un solo impulso generado y especialmente adaptada para proporcionar extensas longitudes de contacto con reducida altura, verticalmente considerada. La columna IA tenía una sección extractora de 9 pies (2,7 metros) de longitud, para proporcionar el equivalente a cinco etapas de contacto, y una sección de lavado o limpieza de 22 pies (6,6 m) de altura, para proporcionar un mínimo de ocho etapas, como lo exige el tratamiento nominal de 200 kg de torio por día. Esto se basaba en un funcionamiento al 44% de inundación, una amplitud de impulsos de aproximadamente 0,7 pulgadas (18 mm) y una frecuencia de impulsos de 40 períodos por minuto.

La sección de lavado o limpieza orgánica de la columna IB era de 15 pies (4,5 m) de longitud para proveer un mínimo de cinco etapas de contacto para una eficaz recuperación de U-233. La sección separadora era de 20 pies (6 m) de largo para proveer ocho etapas para una elevada separación del torio; la sección de lavado con agua era de 10 pies (3 m) de longitud para tres etapas, con objeto de permitir una eficaz remoción del ácido nítrico de la sustancia orgánica efluente. La columna IC tenía una longitud total de 36 pies (11 metros) para habilitar un mínimo de cinco etapas.

Se disolvieron lingotes de torio irradiado con camisas de aluminio, enfriados durante 210 días y conteniendo alrededor de 1000 gramos de uranio por tonelada de torio, en una solución acuosa compuesta aproximadamente de 13 N HNO_3 , 0,04 N F^- , 0,003 M Hg^{+2} y 0,04 M Al^{+3} . (En vista del largo período de refrigeración, el uranio contenía solamente 0,1% - 0,2% Pa, y así, después de la separación, no se intentó recuperación alguna de

237011



JUN. 1958

Pa. Con una refrigeración de 90 días, la concentración de Pa hubiera sido de 5% - 10%.) La solución final en el recipiente de disolución tenía una composición aproximada de 1 M Th (NO₃)₄, 0,4 M al (NO₃)₃ y 6,5 M HNO₃ y fué trasladada a un depósito de ajuste de alimentación, donde se evaporaron el exceso de ácido nítrico y una parte del ácido libre, recogiendo el producto de condensación para introducirlo de nuevo en el proceso. La solución residual de nitrato de torio y aluminio deficiente en iones nitrato fué puesta en digestión durante alrededor de 1 hora a 155°C, y la solución resultante ajustada a las condiciones de la corriente IAF.

La composición radioquímica de las corrientes IAF, indicativa de los problemas de descontaminación a que hubo que hacer frente, es la indicada en la Tabla VI que sigue.

TABLA VI

Composición radioquímica de corrientes IAF

Componente	Actividad (cts/min/ml)		
	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Bruto	1.69 x 10 ⁸	1.67 x 10 ⁸	1.38 x 10 ⁸
Ru	4.24 x 10 ⁶	5.31 x 10 ⁶	6.0 x 10 ⁶
Nb + Zr	8.04 x 10 ⁷	1.0 x 10 ⁸	7.8 x 10 ⁷
Pa	2.61 x 10 ⁷	1.73 x 10 ⁷	1.24 x 10 ⁷
Total tierras raras	1.01 x 10 ⁷	1.06 x 10 ⁸	7.13 x 10 ⁷
Total	2.5 x 10 ⁶	3.9 x 10 ⁶	5.0 x 10 ⁶

La Tabla VII que sigue muestra los excelentes factores medios de descontaminación global logrados, y la radiactividad de los productos, para los tres ejemplos.



58

TABLA VII ²³⁷⁰¹¹

Factores de descontaminación y actividad en productos de torio y uranio-233, basados en 1000 g U/on. Th a 210 días de refrigeración.

Componente	Factores de descontaminación global		Actividad en productos (cts/min./ml)	
	Actividad en corrrte. IAF			
	Actividad en producto			
	Uranio	Torio	Uranio	Torio
Bruto			5.52×10^5	
Bruto	1.3×10^6	1.08×10^4	1.43×10^5	2.31×10^4
Ru	6.6×10^4	3.6×10^3	6.62×10^4	1.08×10^3
Nb + Zr	8.0×10^6	1.9×10^4	1.13×10^4	1.02×10^4
Total tierras raras	1.7×10^7	4.1×10^3	4.31×10^3	1.75×10^4
Pa	6.7×10^6	2.57×10^3	7.94×10^3	1.28×10^4
U (gr/l)	175			
Th (mg/l)		463		

La Tabla VIII que sigue muestra las pequeñísimas pérdidas de uranio y torio hacia la corriente IAP (protactinio-productos de fisión) y la pequeñísima pérdida de uranio de la columna IB hacia la corriente IBT (producto torio).

TABLA VIII

Pérdidas de uranio y torio

Ejemplo	Columna IA		Columna IB
	% U perdido	% Th perdido	% U perdido
2	0.039	0.19	1.0
3	0.016	0.14	0.4
4	0.019	0.09	0.4



237011

Los ejemplos precedentes son meramente ilustrativos y no deben considerarse como limitativos de nuestra invención. En particular, ha de sobrentenderse que pueden efectuarse cambios en las variables del procedimiento, por parte de personas entendidas en la materia, sin separarse por ello del espíritu de nuestra invención. Incluso si alguno de dichos cambios diera como resultado productos de descontaminación disminuída, ésto puede remediarse mediante ciclos adicionales de extracción con disolvente. Del mismo modo, pueden llevarse a cabo ciclos adicionales de extracción con disolvente, utilizando nuestras condiciones aquí expuestas, si se desea evitar cualquiera de los tratamientos operativos unitarios de los productos, por ejemplo, la purificación del uranio por transmisión o cambio de iones, o si se desea obtener productos de pureza aún más elevada, o si se somete a proceso material más radiactivo, de corto período de enfriamiento. Por consiguiente, nuestra invención solamente debe entenderse definida y limitada por las siguientes reivindicaciones.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 7 de Agosto de 1.956 bajo el número 602.686 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para la separación de protactinio, uranio y torio de una solución acuosa de ácido nítrico de torio

237011



1258

irradiado con neutrones, procedimiento que comprende la puesta en contacto, en condiciones netas de deficiencia en iones nitrato, de dicha solución con una solución orgánica de un fosfato de trialkilo en un diluyente orgánico inerte, extrayendo así preferentemente el uranio y el torio en la fase orgánica resultante mientras el protactinio y los productos de fisión quedan confinados en la fase acuosa resultante; el lavado o limpieza de dicha fase orgánica para despojarla toda pequeña cantidad de protactinio y productos de fisión con una solución acuosa de una sal de nitrato inorgánica; la separación de dicha fase acuosa conteniendo protactinio con respecto a dicha fase orgánica conteniendo uranio y torio; y después la separación de dicho torio y dicho uranio en la citada fase orgánica separada.

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha solución de lavado o limpieza es una solución de nitrato de aluminio provista de una pequeña cantidad de ion fosfato.

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho fosfato de trialkilo contiene aproximadamente de 3 a 6 átomos de carbono entre cada uno de sus grupos alquílicos.

4º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho fosfato de trialkilo es fosfato de tri-n-butilo.

5º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho diluyente orgánico inerte es un diluyente hidrocarburado saturado.

6º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución orgánica es de una composición volumétrica aproximada del 30% al 60% de fosfato de tri-n-butilo, y el resto de un diluyente hidrocarburado saturado inerte.

7º.- Un procedimiento para la separación de protactinio



ENE. 1958

237011

de una solución acuosa de ácido nítrico de torio irradiado con neutrones, que comprende: el ajuste de dicha solución a condiciones de deficiencia en iones nitrato; la puesta en contacto a contracorriente de la solución de alimentación resultante con una solución orgánica de fosfato de tri-n-butilo en un diluyente hidrocarburado saturado inerte, a una relación de caudales volumétrica en la que el caudal de dicha solución orgánica es varias veces mayor que el de dicha solución de alimentación, extrayéndose así de preferencia el uranio y el torio a la fase orgánica resultante mientras el protactinio y los productos de fisión quedan confinados en la fase acuosa resultante; el lavado o limpieza de dicha fase orgánica para eliminar toda pequeña cantidad de protactinio y productos de fisión extraídos, con una solución acuosa de nitrato de aluminio deficiente en iones nitrato, provista de una pequeña cantidad de ion fosfato a una relación de caudales volumétrica aproximadamente igual a la de dicha solución de alimentación; y la separación de dicha fase acuosa conteniendo protactinio y productos de fisión, con respecto a dicha fase orgánica conteniendo torio y uranio.

8º.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la relación de caudales volumétricos solución de alimentación: solución orgánica:solución acuosa de lavado es aproximadamente de 1:5:1.

9º.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho protactinio es recuperado de dicha fase acuosa conteniendo protactinio y productos de fisión acidulando dicha solución y poniendo en contacto la solución resultante con una solución orgánica de un extractor, elegido de entre el grupo consistente en fosfato de trialkilo y carbonol de diisalkilo, en un diluyente hidrocarburado saturado inerte; separando la fase or-



E. 1958

237011

gánica resultante que contiene protactinio de la fase acuosa resultante conteniendo productos de fisión; y despojando dicha fase orgánica del protactinio con una solución acuosa.

5 10.- Un procedimiento según la reivindicación 7 en el que dicho protactinio es separado de dichos productos de fisión en dicha fase acuosa separada dotando a dicha solución de ion cromato, y separando el precipitado resultante de cromato de aluminio, que lleva protactinio, de la resultante solución conteniendo productos de fisión, que sobrenada.

10 11.- Un procedimiento para la separación de protactinio, uranio y torio en una solución acuosa de ácido nítrico de torio irradiado con neutrones, procedimiento que comprende:
15 el ajuste de dicha solución a una concentración de aproximadamente 0,5 molar de nitrato de aluminio, 1,5 molar de nitrato de torio, 0,3 normal de deficiencia en iones nitrato; la puesta en íntimo contacto, a contracorriente, de la solución ajustada con una solución orgánica de una composición volumétrica
20 aproximada de 42% de fosfato de tri-n-butilo y 58% de un diluyente hidrocarburado saturado inerte, a una relación de caudales volumétricos, de fase orgánica a fase acuosa, de aproximadamente 5:1, extrayendo así de preferencia el torio y el uranio en la fase orgánica resultante mientras dichos protactinio y productos de fisión quedan confinados en la fase acuosa resultante; el lavado o limpieza de dicha fase orgánica para despojarla de toda pequeña cantidad de protactinio y productos de
25 fisión extraídos, con una solución acuosa de aproximadamente 0,5 molar de nitrato de aluminio, 0,3 normal de deficiencia en iones nitrato y 0,003 molar de ion fosfato, a una relación de caudales volumétricos de aproximadamente 1,0; la separación de
30 dicha fase acuosa conteniendo protactinio y productos de fisión



237011

con respecto a dicha fase orgánica conteniendo uranio y torio; el ajuste de la fase acuosa separada a una concentración aproximadamente 2,5 molar de nitrato de aluminio, 1,3 normal de deficiencia en iones nitrato, y 0,3 molar de ion cromato, y la separación del resultante precipitado de cromato de aluminio portador del protactinio con respecto a la solución resultante que sobrenada conteniendo los productos de fisión; y después la separación de dicho torio con respecto a dicho uranio en la fase orgánica separada.

5

10

12º.- Un procedimiento para la separación de protactinio, torio y uranio de una solución acuosa de ácido nítrico de torio irradiado con neutrones, procedimiento que comprende: la puesta en contacto, en condiciones netas de deficiencia de iones nitrato, de dicha solución con una solución orgánica de un fosfato de trialkilo en un diluyente orgánico inerte, extrayendo así preferentemente dicho uranio y dicho torio en la fase orgánica resultante mientras el protactinio y los productos de fisión quedan confinados en la fase acuosa resultante; el lavado o limpieza de dicha fase orgánica para despojarla de toda pequeña cantidad de protactinio y productos de fisión extraídos, con una solución de lavado acuosa de nitrato de aluminio; la separación de dicha fase orgánica conteniendo uranio y torio con respecto a dicha fase acuosa conteniendo protactinio y productos de fisión; la puesta en contacto de la fase orgánica separada con una solución de ácido nítrico acuosa diluída, separando así de preferencia dicho torio en la fase acuosa resultante mientras dicho uranio queda confinado en la fase orgánica resultante; el lavado o limpieza de dicha fase acuosa para despojarla de todo uranio extraído, con una cantidad adicional de dicha solución orgánica; la separación de dicha fase orgánica conteniendo ura-

15

20

25

30

237011



1958

5 nio con respecto a dicha fase acuosa conteniendo torio; la separación de dicho uranio de la fase orgánica separada, con una solución acuosa de ácido nítrico muy diluído; y la separación de la fase acuosa resultante, conteniendo uranio, con respecto a la fase orgánica resultante, empobrecida en uranio.

13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha solución de lavado de nitrato de aluminio está provista de una pequeña cantidad de ion fosfato.

10 14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que la fase orgánica conteniendo torio y uranio se pone en contacto con dicha solución separadora de ácido nítrico diluído y con dicha solución orgánica de lavado o limpieza a una relación volumétrica de caudales en la que los caudales de dichas soluciones orgánica y acuosa separadora son aproximadamente igua-
15 les, y varias veces mayores que el de dicha solución orgánica de lavado, y la fase orgánica separada conteniendo uranio es puesta en contacto con dicha solución separadora de ácido nítrico acuosa muy diluída, a una relación de caudales volumétrica en la que el caudal de dicha solución orgánica es varias
20 veces mayor que el de dicha solución separadora.

25 15^a.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que la relación volumétrica de caudales de dichas soluciones orgánica: separadora acuosa: orgánica de lavado es aproximadamente de 5:6:1, y la relación volumétrica de caudales de dicha solución orgánica conteniendo uranio a dicha solución separadora acuosa es aproximadamente de 6:1.

30 16^a.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho fosfato de trialkilo es fosfato de tri-n-butilo, y dicho diluyente orgánico inerte es un diluyente hidrocarbura- do saturado inerte.

237011



17^a.— Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho protactinio es separado de dicha fase acuosa separada conteniendo protactinio y productos de fisión mediante puesta en contacto de dicha solución con iones cromato, y separando el precipitado de cromato de aluminio resultante, portador del protactinio, de la resultante solución que sobrenada; y dicho uranio es recuperado de dicha fase acuosa separada conteniendo uranio mediante puesta en contacto de dicha solución con un lecho resinoso orgánico de transmisión o cambio de cationes, y mediante elución y recogida por separado del uranio adsorbido resultante de dicho lecho resinoso, con un eluyente ácido acuoso.

18^a.— Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho torio irradiado con neutrones se encuentra inicialmente en la forma de torio metálico revestido de aluminio, y dicho torio es disuelto en una solución acuosa de ácido nítrico que contiene pequeñas cantidades de iones mercúrico y fluoruro.

19^a.— Un procedimiento para la separación de protactinio, torio y uranio de una solución ácida acuosa de torio irradiado con neutrones, procedimiento que comprende: el ajuste de dicha solución aproximadamente a 0,1 - 0,6 normal de deficiencia en iones nitrato; la puesta en contacto a contracorriente de la solución ajustada resultante con una solución orgánica de una composición volumétrica aproximada de 30% a 60% de fosfato de tri-n-butilo y el resto de un diluyente hidrocarburado saturado inerte, extrayéndose así de preferencia dicho torio y dicho uranio en la fase orgánica resultante mientras dicho protactinio y los productos de fisión quedan confinados en la fase acuosa resultante; el lavado o limpieza de dicha fase orgánica para despojarla de toda pequeña cantidad del protactinio y productos de fisión extraídos, con una solución acuosa de nitrato de aluminio, aproximadamen-



E 1958

237011

5 te 0,1 a 0,6 normal deficiente en iones nitrato, provista de una pequeña cantidad de ion fosfato; la separación de dicha fase orgánica conteniendo uranio y torio con respecto a dicha fase acuosa conteniendo protactinio y productos de fisión; la puesta en contacto a contracorriente de la fase orgánica separada con una solución aproximadamente 0,1 a 0,4 molar de ácido nítrico acuoso, a una relación volumétrica de caudales, de la fase orgánica a la acuosa, de aproximadamente 5:6, separando así de preferencia dicho torio en la fase acuosa resultante mientras dicho uranio queda confinado en la fase orgánica resultante; el lavado a contracorriente de dicha fase acuosa para despojarla de todo uranio extraído, con una cantidad adicional de dicha solución orgánica a una relación de caudales volumétrica de aproximadamente 1,0; la separación de dicha fase orgánica conteniendo uranio con respecto a dicha fase acuosa conteniendo torio; la puesta en contacto a contracorriente de la fase orgánica separada con una solución acuosa de ácido nítrico aproximadamente 0,025 a 0,1 molar, separando así dicho uranio en la fase acuosa resultante; la separación de dicha fase acuosa de la fase orgánica resultante empobrecida en uranio; la puesta en contacto de dicha fase acuosa separada conteniendo uranio con un lecho resinoso desmenuzado de transmisión o cambio de cationes, caracterizado por una pluralidad de grupos ácidos sulfónicos nucleares; y la elución y recogida por separado del uranio adsorbido resultante de dicho lecho resinoso, con un eluyente ácido acuoso.

20 20º.- Un procedimiento para la separación de protactinio, torio y uranio de una solución ácida acuosa de torio irradiado con neutrones, procedimiento que comprende: el ajuste de la concentración de dicha solución a la composición aproximada



E 1258

237011

de 1,5 molar de nitrato de torio, 0,5 molar de nitrato de alu-
minio, 0,3 normal de deficiencia en iones nitrato; la puesta en
contacto a contracorriente de la solución ajustada con una so-
lución orgánica de una composición volumétrica aproximada de
5 42% de fosfato de tri-n-butilo y 58% de un diluyente hidrocar-
burado saturado inerte, a una relación volumétrica de caudales,
de la fase acuosa a la orgánica, de aproximadamente 1:5, ex-
trayéndose así de preferencia dicho torio y uranio en la fase
orgánica resultante mientras dicho protactinio y los productos
10 de fisión quedan confinados en la fase acuosa resultante; el
lavado o limpieza de dicha fase orgánica para despojarla de
cualquier protactinio y productos de fisión extraídos, con una
solución acuosa de lavado que comprende aproximadamente 0,5 mo-
lar de nitrato de aluminio, 0,3 normal de deficiencia en iones
15 nitrato y 0,003 molar de ion fosfato, a una relación volumé-
trica de caudales de aproximadamente 1,0; la separación de di-
cha fase acuosa conteniendo protactinio y productos de fisión
con respecto a dicha fase orgánica conteniendo uranio y torio,
el compacto de la fase orgánica separada con una solución apro-
20 ximadamente 0,2 molar de ácido nítrico, a una relación volumé-
trica de caudales, de fase orgánica a acuosa, de aproximadamen-
te 6:5, separando así de preferencia dicho torio en la fase
acuosa resultante mientras dicho uranio queda confinado en la
fase orgánica resultante; el lavado o limpieza a contracorien-
25 te de dicha fase acuosa despojándola de todo uranio extraído,
con una cantidad adicional de dicha solución orgánica; la se-
paración de dicha fase acuosa conteniendo torio con respecto
a dicha fase orgánica conteniendo uranio; la puesta en contac-
to a contracorriente de la fase orgánica separada con una solu-
30 ción acuosa aproximadamente 0,05 molar de ácido nítrico, a una



237011

58

5 relación volumétrica de caudales, de la fase orgánica a la acuosa, de aproximadamente 6:3 separando así dicho uranio en dicha fase acuosa y separando la fase acuosa resultante conteniendo uranio y la fase orgánica resultante desprovista de uranio; la concentración de dicha fase acuosa separada, conteniendo torio, mediante evaporación; la puesta en contacto de dicha fase acuosa separada conteniendo uranio con un lecho resinoso orgánico desmenuzado de transmisión o cambio de cationes caracterizado por una pluralidad de grupos de ácido sulfónico nucleares; y la elución y recogida selectivas del uranio adsorbido resultante de dicho lecho, con una solución acuosa de acetato.

15 21º.- Un procedimiento según la reivindicación 20 en el que dicho torio irradiado con neutrones se encuentra inicialmente en la forma de torio metálico revestido de aluminio, y es disuelto en una solución acuosa ácida de una composición aproximada 13 molar de ácido nítrico, 0,04 molar de ion fluoruro y 0,003 molar de ion mercúrico.

20 22º.-Un procedimiento para la separación de protactinio, torio y uranio desde una solución acuosa de ácido nítrico de torio irradiado por neutrones.

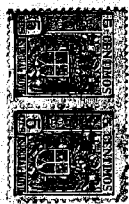
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 ENE 1958
P.A.

Alberto de Elzaburo

237011



237011

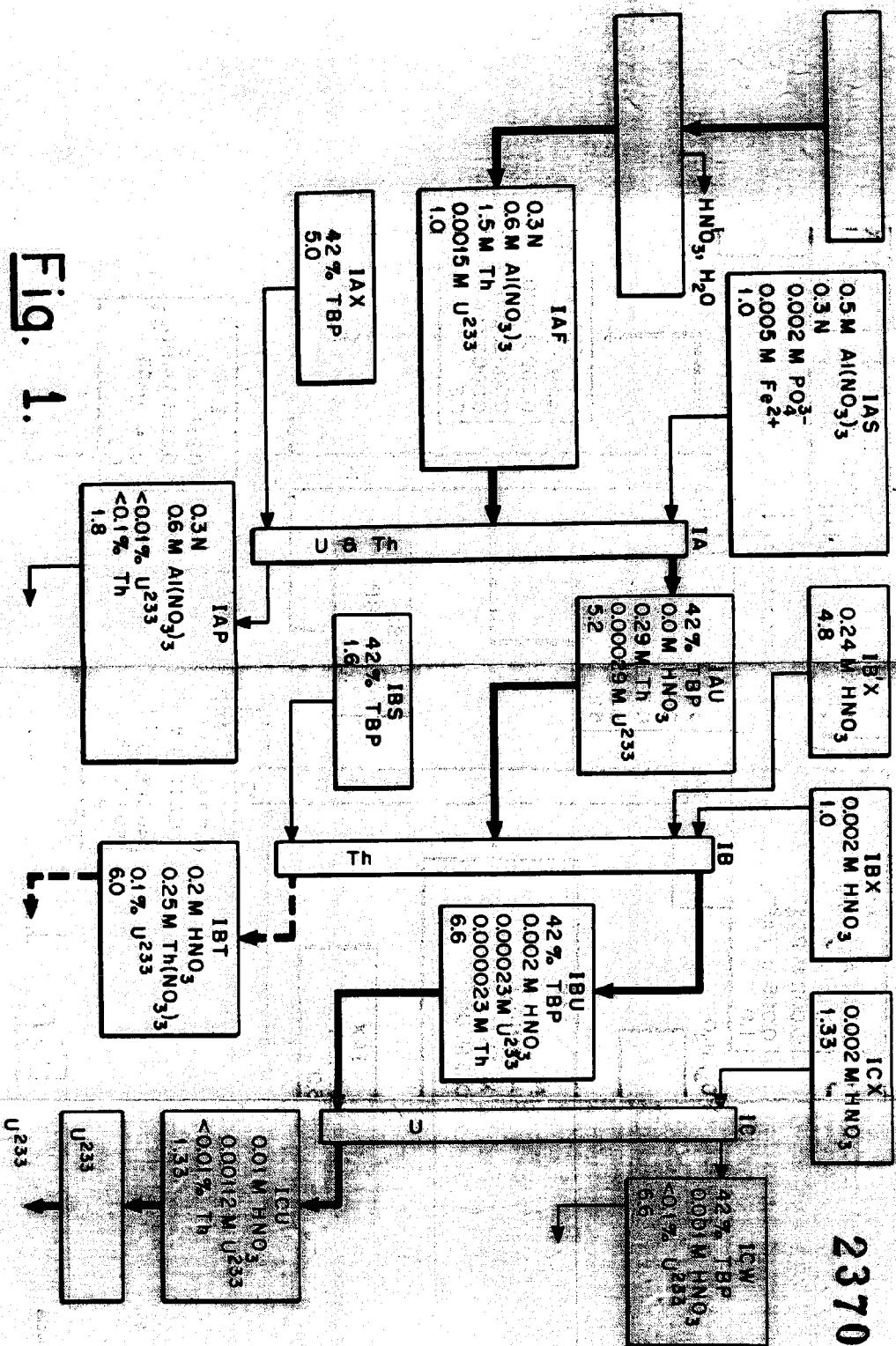


Fig. 1.