

297 668



PATENTE DE INVENCION

B. 1058.62

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de extracción de sustancias, radio-activas ó no, de las soluciones en que se encuentren. "

=====

Solicitante: Societé SAINT GOBAIN NUCLEAIRE, entidad francesa, residente en 23 Eld. Georges Clémenceau, COURBEVOIE, (Seine), Francia.

=====

Este invento tiene por objeto un procedimiento de gran eficacia para la separación química de sustancias en solución, que se adapta especialmente bien, a la separación de sustancias, de soluciones en las que se hallan presentes en concentración muy débil. El procedimiento de---

297668



5. acuerdo con este invento, halla una aplicación especialmente ventajosa en la descontaminación de afluentes radiactivos antes de dirigirse al dominio público, y más generalmente en el tratamiento de soluciones radiactivas para extraer de ellas los constituyentes radiactivos.

10. Se conocen ya varios tipos de procedimiento químicos de tratamiento de las soluciones, ya se trate de extraer de ellas productos de valor, o bien se desee eliminar de las mismas, sustancias inútiles o incluso peligrosas. Entre los más utilizados de estos tratamientos, pueden citarse:

- 15. 1 - La precipitación de compuestos insolubles en el seno de la solución, la sustancia a separar puede precipitarse sola, ó co-precipitarse con una sustancia auxiliar de naturaleza química próxima o no, que facilite la separación.
- 20. 2 - La fijación en sólidos insolubles que pueden ser bien cambiadores de iones, orgánicos o minerales, o bien otros absorbentes.
- 3 - La extracción por disolventes.
- 4 - La diálisis y la electrodiálisis.

25. Los tratamientos de las dos primeras categorías permiten separaciones prácticamente cuantitativas y suficientemente selectivas en un gran número de casos, en especial para la mayor parte de los compuestos minerales. Presenta, por el contrario, de modo inherente, determinados inconvenientes serios en la práctica: complicaciones que implican la presencia y las manipulaciones de sólidos, dificultades de filtración, complejidad del paso de opera-

30.



297668

ciones discontinuas a una realización continua, etc.

5. Si la aplicación práctica de los procedimientos de las dos últimas categorías presenta a menudo menos dificultades tecnológicas, su selectividad o su eficacia permanecen insuficientes en un gran número de casos, y especialmente en el de la separación de los iones de metal muy electropositivos, alcalinos, alcalino-térreos y lantánidos, para los cuales la selectividad de la dialisis es mediocre, los coeficientes de extracción por disolventes son a menudo demasiado poco elevados, o los agentes de extracción demasiado costosos, o las selectividades de extracción por disolventes demasiado reducidas.

15. El procedimiento de separación química de acuerdo con este invento, palia estos diversos inconvenientes combinando las ventajas de selectividad y de eficacia de uno solamente o de los dos tipos de tratamiento de las dos primeras categorías anteriores (precipitación y fijación sobre sólidos insolubles) con las ventajas tecnológicas de uno de los dos tipos de tratamiento de las dos últimas categorías (extracción por disolventes y dialisis).

20. Esta combinación puede realizarse de todos los modos posibles, sin salir del campo de este invento.

25. A continuación se enumera algunos modos preferidos de realización del procedimiento general de acuerdo con este invento, sin que esta enumeración sea desde luego limitativa. Se designará de modo general por A la sustancia en solución en un líquido l en el que se halla mezclada con un cierto número de otras sustancias de la que se la quiere separar selectivamente; por B una sustancia auxiliar insoluble en el líquido l y que se presenta con

30.

297338



una afinidad selectiva para la sustancia a separar A; y por 2 un segundo líquido no miscible con el disolvente 1 y en el que la sustancia B puede disolverse o dispersarse fácilmente, con preferencia al estado coloidal.

5. De acuerdo con un primer método de realización de este invento, se empieza por prepararse separadamente una dispersión de las sustancias B en un disolvente 1. La sustancia B tiene una afinidad selectiva para la sustancia a separar A, a su vez disuelta en el mismo disolvente 1. Se mezclan los dos líquidos y A se fija sobre las partículas de B en suspensión en el líquido 1. Se añade a continuación un "agente de superficie activa" conveniente que provoca la floculación de las partículas B + A. Finalmente se extrae el floculado por medio de un disolvente 2, no miscible con 1.

10.

De acuerdo con un segundo método de realización de este invento, la sustancia a separar A se co-precipita en su solución en un disolvente 1, con un compuesto B que ofrece una afinidad selectiva para A, en presencia de un agente de superficie activa conveniente, que permite extraer el precipitado y dispersarle en un líquido 2, no miscible con 1.

20.

De acuerdo con un tercer método de realización de este invento, se prepara primero una dispersión de una sustancia B en un disolvente 1, y se provoca la floculación de la misma por adición de un agente conveniente de superficie activa que permite extraer el floculado y dispersarle en un líquido 2, no miscible con 1. La dispersión obtenida de B en el líquido 2, se utiliza a continuación para extraer A de su solución en 1, de acuerdo con cualquiera

25.

30.

297328



de las técnicas conocidas de extracción líquido-líquido.

5. De acuerdo con un cuarto modo de realización de este invento, se prepara ante todo una dispersión de la sustancia B en un determinado volumen del líquido 1. La sustancia a separar A se halla disuelta, desde luego, en un segundo volumen del mismo líquido 1. Se colocan las dos fracciones del líquido 1, respectivamente, a uno y a otro lado de la membrana de un recipiente de dialisis. La sustancia A atraviesa la membrana de dialisis, que se opone por contra, al paso de la sustancia B. En el equilibrio, la casi totalidad de A se encuentra fija en las partículas B, en el departamento del dializador, en el que B se había introducido inicialmente y del que no ha podido escapar.

15. De acuerdo con un quinto modo de aplicación de este invento, se utiliza en los casos en que la sustancia a separar A está cargada eléctricamente, se acelera la separación según el cuarto de los procedimientos anteriores, aplicando un campo eléctrico entre los dos departamentos del dializador.

20. Según un sexto modo de aplicación de este invento, que puede aplicarse si la sustancia a separar A está cargada eléctricamente, el compuesto B que presenta una afinidad selectiva para A, se forma en el seno de una pared porosa que deja pasar selectivamente A, cuyo movimiento se provoca por aplicación de un campo eléctrico.

25. Si el procedimiento de acuerdo con este invento es de un empleo completamente general, sus cualidades de selectividad, de eficacia y de sencillez de puesta en práctica le confieren un interés completamente especial para las separaciones químicas de la industria.

30.



Los productos de fisión que han de eliminarse de los afluentes líquidos precedentes de los centros de investigaciones, o de instalaciones nucleares distintos, antes de verterlos al dominio público, se encuentran generalmente en concentración muy débil en estos afluentes; este es el caso especialmente para el cesio y el estrecesio. Coviene pues disponer de un método de separación especialmente rápido y eficaz; el procedimiento de acuerdo con este invento cumple con estas condiciones.

5.
10. Para aclarar lo que acaba de decirse, se describe a continuación con detalle la puesta en práctica del procedimiento, cuando se aplica al tratamiento de las soluciones radiactivas para extraer de estas los constituyentes radiactivos tales como el cesio y el estrencio.

15. Recuérdese ante todo que la extracción de cesio de las soluciones que lo contienen, puede efectuarse por precipitación mediante ferrocismuro ó fosfo-tungsteno. Pero en este caso se trata de fenómenos bastantes lentos y de los que no puede sacarse partido prácticamente, más que en el caso de operaciones discontinuas, lo cual implica la utilización de aparatos especialmente voluminosos y por tanto costosos dadas las normas de seguridad que impone la manipulación de sustancias radiactivas. Además, las cantidades de cesio a poner en juego para estas precipitaciones dependen en general mucho más de los volúmenes de líquidos a tratar, que de la cantidad de cesio que realmente contienen. El procedimiento de separación de acuerdo con este invento, por el contrario, se presta especialmente bien a una realización continua, lo cual limita la importancia de los aparatos necesarios para su puesta en práctica, y facilita la

20.
25.
30.



5. yuxtaposición eventual de varias etapas de extracción sucesivas, si esto se juzga útil. El consumo de reactivos, además, se adapta mejor a la cantidad de cesio a preparar, lo cual dá por resultado especialmente en el caso de una descontaminación de un afluente activo, la obtención de un volúmen de desechos sólidos a conservar, sensiblemente menos importante.

10. En el caso de la separación del cesio en solución nítrica acuosa según el procedimiento de acuerdo con este invento, se ha utilizado especialmente, sin que estas listas puedan considerarse como limitativas del campo del invento.

15. - Como sustancias auxiliares que presenten una afinidad selectiva para el cesio, "soles" acuosos de ferrocianuros mixtos que contengan, por una parte cationes procedentes de elementos de transición tales como hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, etc., y por otra parte aniones monovalentes tales como sodio, potasio, amonio, etc.

20. - Como disolvente de extracción de los solventes orgánicos no misibles con el agua y que pueden ser solventes clorados tales como cloroformo, tetracloruro, de carbono, tricloroetileno, dicloroetano, etc., alcoholes tales como el alcohol octílico normal, el alcohol 2-etil-hexílico, el alcohol amílico, etc.; cetonas tales como la metilisobutil-cetona, etc.; hidrocarburos tales como el benceno, el tolueno, el xileno, el heptano, el dodecano, etc., en los que pueden disolverse determinados aditivos tales como el alcohol cetílico, el alcohol laúrico, el alcohol oleico, el ácido oleico, etc.

30. - Como agente de floculación, una sal de



29733

amonio cuaternaria tal como el cocuartil (cloruro de laurilbencildimotilamonio) etc.

EJEMPLO 1.- Se prepara una dispersión coeidal de ferrocianuro de cobre y de potasio, por mezclas de volúmenes iguales de una solución de sulfato de cobre 3×10^{-3} M

5. y de una solución acuosa de ferrocianuro de potasio 2×10^{-3} .

A 500 partes de la dispersión anterior se agregan 40 partes de una solución cocuartil (cloruro de laurilbencildimetilamonio) 5×10^{-3} M. El coloide flocula; el floculado se

10. extrae y se dispersa en 10 partes de dodecano adicionadas de 0,15 partes de alcohol laurico. La dispersión coeidal obtenida se pone en contacto en un aparato de extracción de tipo conocido (mezclador-decantador, etc.) con 10 partes de una solución acuosa de composición:

15. Ca NO₃ a la concentración de 10^{-2} M

H NO₃ a la concentración de 0,25 M

Da (NO₃)₂ a la concentración 9 g Da/l

20. Al terminar la operación, el cesio ha pasado en su 99,96 % a la fase orgánica. Sólomente quedan 0,04 % de la cantidad inicial de la fase acuosa.

EJEMPLO 2. Se prepara una dispersión coeidal de ferrocianuro de cobre y de potasio, por mezcla de 30

partes de una solución acuosa 10^{-2} M de sulfato de cobre y

25. de 200 partes de una solución acuosa 10^{-3} M de ferrocianuro de potasio. A 50 partes de la dispersión anterior, se

agregan cuatro partes de una solución 5×10^{-3} M de cocuartil. El coloide flocula. El floculado se extrae y se dispersa en 50 partes de metilisobutilquetona la dispersión

30. coeidal orgánica obtenida se utiliza para extraer el cesio

297608



de 50 partes de una solución acuosa de nitrato de cesio $1,5 \times 10^{-6}$ M. Después de la extracción, el cesio se encuentra en el 99,6% en la fase orgánica, y en el 0,4% solamente en la fase acuosa.

5. EJEMPLO 3.- Una cantidad de 0,5 g de una zeolita sintética (tamiz molecular 4A de la Union Carbide) se

dispersa en 100 cc de agua. Se le añaden 10 cc de una solución 5×10^{-3} M de cloruro de laurilbencildimetilaminio: La zeolita se extrae a continuación y se dispersa en 20 cc de dodecano, adicionados con 0,3 cc de alcohol laurico. La dispersión obtenida se utiliza para extraer el estroncio de 20 cc de una solución acuosa de nitrato de estroncio de concentración 10^{-3} M. Después de la extracción, en la fase acuosa, queda solamente el 1 % del estroncio primitivo.

15. EJEMPLO 4.- Una dispersión coloidal de ferrocianuro de cobre y de potasio, se prepara por mezclas de 30 partes

de una solución acuosa 10^{-2} M de sulfato de cobre y de 200 partes de una solución acuosa de 10^{-3} M de ferrocianuro potásico. Un cierto volúmen de ésta dispersión se coloca a un lado de la membrana de un dializador sencillo de dos departamentos. Del otro lado de la membrana se coloca un volúmen igual de agua. En cada uno de los dos departamentos se introduce nitrato de cesio en cantidades tales que la concentración en cesio sea igual a 10^{-4} M a una y a otra parte de la membrana. Se deja a continuación que se establezca el equilibrio. Al conseguirse este solo se encuentra el 0,35 % del cesio inicial en el departamento que no contiene ferrocianuro. Todo el resto ha penetrado en el segundo departamento dializador.

- 10 -
N 297668



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 16 de marzo de 1963 nº PV. 925.212, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención en España, por 20 años: " Procedimiento de extracción de sustancias, radiactivas ó no, de las soluciones que se encuentren "; caracterizándose por lo siguiente:

15.
18.- Procedimiento de extracción de sustancias, radioactivas ó no, de las soluciones que se encuentren, especialmente de cuerpos que existen en forma de sal disuelta en el disolvente, en mezola con otros cuerpos de los que se quiere separar el primero, por fijación selectiva del cuerpo a extraer sobre un sólido insoluble en otro disolvente, caracterizado por las etapas de preparación de una dispersión fina de sólido fijador, con preferencia en forma coloidal; de puesta en contacto de dicha dispersión con la solución del cuerpo a extraer; de floculación y de extracción del floculado por un disolvente orgánico.

20.
21.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por dispersarse finamente el sólido fijador, con preferencia en estado coloidal, en un líquido no miscible con la solución del cuerpo a extraer.

25.
32.- Procedimiento, según reivindicación



1, caracterizado por prepararse una dispersión del sólido fijador, con preferencia en estado coloidal en el mismo disolvente que el cuerpo a extraer y por colocarse la solución del cuerpo a extraer y la dispersión del sólido fijado a uno u a otro lado de una membrana que separa un recipiente de dialisis en dos departamentos.

5. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por acelerarse la separación de dicho cuerpo en el caso en que este se halla eléctricamente cargado, por aplicación de un campo eléctrico entre los dos departamentos del dializador.

10. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, 3 ó 4, caracterizado porque el sólido fijador mencionado se forma en el seno de una pared porosa que deja pasar selectivamente el cuerpo a extraer.

15. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1, especialmente aplicado a la separación del cesio que se presenta, por ejemplo en forma de nitrato, en una solución acuosa que puede contener sales de otros productos de fisión, caracterizados por prepararse una dispersión coloidal de ferrocianuros mixtos que contiene, por una parte, catiónes precedentes de elementos de transición y, por otra parte, catiónes monovalentes; por añadirse un agente de superficie activa, tal como una sal de amonio cuaternario para provocar la floculación del coloide; por extraerse el coloide citado por disolventes orgánicos no miscibles con el agua, tales como disolventes clorados, alcoholes, cetonas, hidrocarburos; y porque se pone en contacto la dispersión coloidal obtenida con la solución acuosa que contiene el cesio.

20. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 1,

25. 30.

297068 76



3 y 6, caracterizado porque la dispersión coloidal menciona da en fase acuosa, y la solución acuosa que contiene el cesio a extraer se colocan a una y a otra parte de la membrana de un dializador de dos departamentos.

5.

9ª.- Procedimiento de extracción de sustancias, radioactivas ó no, de las soluciones en que se encuentren; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid,

Societé SAINT GOBAIN NUCLEAIRE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODES