



1er CERTIFICADO DE ADICION

BA 1058.62

**3 04555**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 297.668, presentada el 16 de marzo de 1.964, por "Procedimiento de extracción de substancias, radiactivas o no, de las soluciones en que se encuentran".

-----

*Solicitante:* Société SAINT GOBAIN NUCLEAIRE,  
entidad francesa, residente en  
23 Boulevard Georges Clémenceau,  
COURBEVOIE, (Seine), Francia.

-----

El presente Certificado de Adición tiene por objeto un procedimiento de recuperación del cesio a partir de soluciones concentradas de productos de fisión y más particularmente un procedimiento de extracción del cesio partiendo de una fase orgánica

5.

304555



- 2 -

donde ha estado aislado según el procedimiento descrito en la patente principal por "Procedimiento de extracción de substancias, radiactivas o no, de las soluciones en que se encuentran" depositada a nombre de la Société SAINT-GOBAIN NUCLEAIRE:

5. Dicha solicitud de patente se refiere a un procedimiento de extracción de un cuerpo presente en forma de sal disuelto en un disolvente, en mezcla con otros cuerpos de los que se le quiere separar por fijación selectiva del cuerpo a extraer sobre un sólido insoluble en dicho disolvente, caracterizado por el hecho de que el referido sólido fijador se dispersa finamente en una fase orgánica que se mantiene distinta a la solución del cuerpo a extraer.

10. Este procedimiento puede aplicarse convenientemente a la separación del cesio contenido, por ejemplo, en las soluciones concentradas de productos de fisión. Tal procedimiento de extracción líquido-líquido posee las cualidades conocidas de la extracción por disolvente: operación continua, instalación sencilla, mando a distancia fácil, etc.. Ofrece además, sobre los procedimientos ya conocidos, las ventajas de presentar un coeficiente de división más elevado, permitiendo así conciliar las exigencias de la producción del cesio a la de la descontaminación de los efluentes muy radioactivos y de ser económico, no utilizando reactivos costosos, como la extracción con tetrafenil-boruro de sodio. Puede aplicarse por último a soluciones muy ácidas, con-

304555



-3-

trariamente a la extracción por la dipicrilamina o por el 4- sec-butil - 2 alfa-metilbencilfenol que se utilizan en medio alcalino y no presenta las dificultades técnicas con que se tropieza en la extracción del cesio en forma de polibromuro o poli-

5.

Según la solicitud de la patente principal, el cesio se extrae de su solución acuosa por una dispersión, en un disolvente orgánico no miscible en agua, de ferrocianuro mixto de cationes de un

10.

elemento de transición y de cationes monovalentes, preparándose esta dispersión partiendo de una dispersión de los mismos ferrocianuros en agua, por floculación con ayuda de una sal de amonio cuaternario conveniente y extracción del floculado en el disolvente orgánico elegido.

15.

Sin embargo, la reextracción del cesio, si se desea obtenerle en una forma muy pura a partir de su fase orgánica donde está en suspensión, sobre un sólido fijador, ha demostrado ser hasta ahora muy delicada. Los inventores acaban de poner a punto un procedimiento que permite recuperar con excelentes rendimientos y en forma muy pura el cesio a partir de la citada fase orgánica.

20.

25.

El presente Certificado de Adición se refiere a un procedimiento de recuperación del cesio en una sola operación de extracción por disolvente, habiéndose desplazado previamente el cesio de su solución acuosa en la que estaba en mezcla con otros elementos, según el procedimiento descrito en

30.

304555



-4-

30 SEP 1964

la solicitud de patente principal.

Este procedimiento de recuperación del cesio se caracteriza esencialmente porque se extrae el cesio, de la fase orgánica donde está en suspensión en un sólido fijador, por una fase acuosa, en presencia de una sal de amonio cuaternario apropiada añadida a la citada fase orgánica y de aniones de cianuro.

5.

10.

15.

Según un primer modo de ejecución, el cianuro se añade a la fase acuosa en forma de cianuro alcalino, o de preferencia de cianuro de amonio. Los iones ferrocianuro y los iones cobre complejados por los iones cianuro permanecen en la fase orgánica mientras que los iones cesio, pasan en fase acuosa. Se utiliza de preferencia el cianuro de amonio, siendo las sales de amonio fáciles de eliminar de la sal de cesio producida.

20.

25.

En un segundo modo de ejecución, el cianuro se aporta en forma de cianuro de amonio cuaternario a la fase orgánica. A este efecto se disuelve la sal de amonio cuaternario, por ejemplo, el cloruro de dilauryl-dimetilamonio, en un disolvente orgánico apropiado, por ejemplo, el alcohol butílico. La solución orgánica al ponerse en contacto con una solución acuosa de cianuro alcalino, se establece el equilibrio siguiente:

Cloruro de amonio cuaternario + Cianuro alcalino = Cianuro de amonio cuaternario + cloruro alcalino.

30.

La solución orgánica obtenida se añade

304555



-5-

- a la fase orgánica cargada de cesio, luego el conjunto se pone en contacto con agua. Se obtiene en una operación una fase acuosa que contiene la totalidad del cesio y no contiene cantidad alguna apreciable de cobre ni de ferrocianuro. En la fase acuosa obtenida, el cesio se halla en forma de cianuro. Eventualmente, se le hace pasar por un tratamiento apropiado, en la forma química (por ejemplo sulfato o carbonato) que puede hacer preferible su utilización ulterior.
- 5.
- 10.
- Si el cesio se halla inicialmente en solución nítrica, lo que sucede por regla general durante el tratamiento de las materias fisiles se añaden pequeñas cantidades de una sal de amonio cuaternario a la fase acuosa, a fin de mejorar la estabilidad de la fase orgánica. La concentración de esta sal de amonio, que es por ejemplo, el cloruro de laurilbencildimetilamonio (Cecuaryl A) o el cloruro de distearildimetilamonio (Arquad 2 HT 75), no estando el anión sin embargo, limitado obligatoriamente al cloruro, está comprendida por regla general entre  $1,5 \times 10^{-4}$  M/l y  $10^{-3}$  M/l, siendo el valor  $2 \times 10^{-4}$  mole por litro particularmente apropiado. Para evitar la formación de precipitados perjudiciales a las intersuperficies, debida a la presencia de los iones férricos en la solución de partida, se utilizan reductores que transforman estos iones férricos en iones ferrosos. Entre estos agentes reductores convienen particularmente bien las sales de hidroxilamina, el ácido ascórbico, el ácido sulfámico, los
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

304555



nitritos, ciertos compuestos oxigenados del nitrógeno, etc.. Se pueden utilizar también mezclas de estos reactivos.

5. Las operaciones de puesta en contacto de las dos fases líquidas pueden efectuarse en las instalaciones de extracción líquido-líquido clásicas: cuba agitada, mezclador-decantador, columna, etc..

10. Los tiempos de contacto necesarios para una extracción superior al 99% son del orden de un minuto a algunos minutos, dependiendo, evidentemente, del sistema considerado y de la eficacia de la agitación.

15. El presente invento se comprenderá mejor por la lectura de los dos ejemplos que siguen dados, como es natural, a título no limitativo, que ilustran respectivamente los dos modos de ejecución descritos del procedimiento según el invento.

20. Las disposiciones de ejecución que se describen a continuación a propósito de estos ejemplos deberán considerarse como formando parte del invento, sobrentendiéndose que podrán utilizarse cualesquiera disposiciones equivalentes sin salirse por ello del área del mismo.

EJEMPLO 1 -

25. La fase orgánica se ha preparado del modo siguiente: Veinticinco volúmenes de una solución acuosa de ferrocianuro de amonio  $2 \times 10^{-3}$  M se mezclan con veinticinco volúmenes de una solución acuosa de una sal cúprica  $3 \times 10^{-3}$  M. Cuatro volúmenes  
30. de una solución acuosa de cequartyl A  $5 \times 10^{-3}$  M se

304555



SEP 1964

-7-

le han añadido, arrastrando la floculación del coloi-  
de. El floculado se extrae en cinco volúmenes de dode-  
cano que contiene 1,5% en volúmen de alcohol laurico.

25 cm<sup>3</sup> de una fase acuosa que contiene:

5. Cs :  $3 \times 10^{-3}$  mole/litro  
Mg : 13,5 g/litro  
H NO<sub>3</sub> : 2 moles/litro  
Cequartyl :  $2 \times 10^{-4}$  mole/litro

10. se tratan con un volumen igual de fase orgánica. Des-  
pués de 3 minutos de agitación, se vuelve a hallar  
0,1% de cesio en fase acuosa y 99,9% en fase orgá-  
nica.

15. Se prepara además una mezcla de 10 cm<sup>3</sup>  
de Arquad 2 C 50 (cloruro de dilaurildimetilamonio  
en solución a 50% en isopropanol) y 5 cm<sup>3</sup> de alcohol  
butílico. Se agita esta mezcla con 25 cm<sup>3</sup> de una so-  
lución acuosa que contenga 1 mole de cianuro de pota-  
sio por litro. Se obtienen 12 cm<sup>3</sup> de una fase orgá-  
nica conteniendo 0,48 mole de ión cianuro por litro.

20. Se añaden estos 12 cm<sup>3</sup> a los 25 cm<sup>3</sup> de fase orgánica  
cargada de cesio procedente de la extracción prece-  
dente. Se agita el conjunto con 10 cm<sup>3</sup> de agua. Des-  
pués de 10 minutos de agitación, se hallan 0,3 % de  
cesio en fase orgánica y 99,7 % en fase acuosa. La  
25. fase acuosa no contiene cantidad apreciable de iones  
cobre o de iones ferrocianuro.

#### EJEMPLO 2 -

La fase acuosa a tratar tiene la com-  
posición siguiente:

304555



-8-

	Fe	:	2,5 g/l
	Ni	:	0,75 g/l
	Cr	:	0,50 g/l
	Mo	:	0,40 g/l
5.	Al	:	2,0 g/l
	Mg	:	15,0 g/l
	Na	:	10,0 g/l
	P	:	1,2 g/l en forma de fosfato
	H NO <sub>3</sub>	:	2 moles por litro
10.	Cs	:	10 <sup>-3</sup> mole por litro

Se añade igualmente Cequartyl a razón de  $2 \times 10^{-4}$  mole/litro y clorhidrato de hidroxilamina a razón de 1,5 mole/litro.

15. La fase acuosa se agita durante 10 minutos con un volumen igual de fase orgánica preparada según el Ejemplo 1. Se hallan 0,7 de cesio en fase acuosa y 99,3 % en fase orgánica. Se añade a la fase orgánica Cequartyl A a razón de 2 cm<sup>3</sup> de Cequartyl A y 5 cm<sup>3</sup> de alcohol butílico por 25 cm<sup>3</sup> de fase orgánica. La función del alcohol butílico es garantizar la disolución de los ferrocianuros, cuprocianuros y cupricianuros de amonio cuaternario que se formarán ulteriormente en la fase orgánica. Otros numerosos disolventes polares pueden garantizar esta función. Su concentración en la fase orgánica está comprendida, por regla general, entre 5 y 50 %, siendo los valores de 10 a 20 % los que mejor se adaptan, por regla general.
- 20.
- 25.

30. Se agita la mezcla orgánica obtenida con una solución acuosa 0,4 M de cianuro de amonio,

304555



-9-

- de volumen igual al volumen inicial de fase acuosa tratada. Después de 10 minutos de agitación, se hallan 0,2 de cesio en fase orgánica y 99,8 % en fase acuosa. Esta última fase no contiene cantidad apreciable de iones de cobre o de iones de ferrocianuro.
- 5.

N O T A

- 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 en 1º de Octubre de 1.963 número 949.225 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 Primer Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 297.668, presentada el 16 de marzo de 1964, por "Procedimiento de extracción de substancias, radiactivas o no, de las soluciones en que se encuentran"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1º - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 297.668, presentada el 16 de marzo de 1964, por "Procedimiento de extracción de substancias, radiactivas o no, de las soluciones en que se encuentran", y recuperación de

304555



- cesio , habiéndose desplazado previamente el referido cesio de su fase acuosa en la que estaba en mezcla con otros elementos procedentes de productos de fisión en una fase orgánica no miscible a la
5. fase acuosa por una dispersión de ferrocianuro mixto de cationes monovalentes y de elementos de transición, habiéndose preparado la referida dispersión a partir de una dispersión del mismo ferrocianuro en agua, por floculación con ayuda de una sal de amonio
10. cuaternario conveniente y extracción del floculado en un disolvente orgánico apropiado que constituye la referida fase orgánica, caracterizadas porque la reextracción del cesio se efectúa en fase acuosa en presencia de aniones cianuro y de una sal de amonio
15. cuaternario apropiada para añadir a la fase orgánica.

- 2ª - Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el cianuro a añadir a la fase acuosa está en forma de cianuro alcalino o de
20. preferencia de cianuro de amonio.

- 3ª - Mejoras, según las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque el cianuro se aporta en forma de cianuro de amonio cuaternario a la fase orgánica.

- 4ª - Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque las sales de amonio cuaternario son el cloruro de laurilbencildimetilamonio y el cloruro de dilaurildimetilamonio.

- 5ª - Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque los iones férricos presen-
- 30.

304555



-11-

tes en la solución acuosa de partida se reducen por unos agentes reductores.

5. 6ª - Mejoras, según la reivindicación 5ª, caracterizadas porque los agentes reductores son las sales de hidroxilamina, el ácido ascórbico, el ácido sulfámico los nitritos y los compuestos oxigenados del nitrógeno o de las mezclas de estos reactivos.

10. 7ª - Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque a una solución nítrica de cesio se adiciona una sal de amonio cuaternario.

15. 8ª - Mejoras, según la reivindicación 7ª, caracterizadas porque la sal de amonio cuaternario es el cloruro de laurilbencildimetilamonio o el cloruro de distearildimetilamonio.

20. 9ª - Mejoras, según la reivindicación 7ª, caracterizadas porque la concentración de la sal de amonio cuaternario está comprendida entre  $1,5 \times 10^{-4}$  M/l y  $10^{-3}$  M/l y de preferencia del orden de  $2 \times 10^{-4}$  mole por litro.

25. 10ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 297.668, presentada el 16 de marzo de 1.964, por "Procedimiento de extracción de sustancias, radiactivas o no, de las soluciones en que se encuentran", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce hojas es-

304555

-12-



critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 SEP 1964

SOCIETE SAINT GOBAIN NUCLEAIRE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET