

30928412 FEB 1954



PATENTE DE INVENCION
=====

B.1514.3

Memoria Descriptiva

sobre :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
TROCADORES DE IONES"

- - - - -

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,
entidad francesa, residente en
29 rue de la Fédération,
Paris XV^e, Francia.

- - - - -

Este invento se refiere a un trocador de iones que permite fijar iones del género del cesio y del rubidio y afecta asimismo al procedimiento de fabricación de dicho trocador.

5. El trocador de iones conforme al invento

3 0 9 2 8 4



-2-

se caracteriza por el hecho de estar constituido por granulados de un fosfato de circonio con una proporción que puede llegar hasta el 60% de una sal de potasio o de amonio de un heteropoliácido del género del ácido fosfotúngstico o fosfomolibdico.

Este trocador de iones se ha preparado incorporando en un fosfato de circonio una proporción que puede llegar al 60% de una sal de potasio o de amonio de un ácido del género del ácido fosfotúngstico o fosfomolibdico por precipitación de dicho fosfato en las mencionadas sales.

Se comprenderá mejor la presente invención leyendo la descripción que sigue.

Sabido es que el fosfato de circonio preparado bajo la forma de granulados es utilizable en las columnas de cambiadores de iones y que fija lenta e incompletamente al cesio. Esta fijación es particularmente lenta o incompleta en un medio ácido.

Se sabe, por otra parte, que las sales de cesio del ácido fosfotúngstico y del ácido fosfomolibdico son muy insolubles. Por consiguiente, si se ponen precipitados de sales menos insolubles de dichos ácidos en presencia de soluciones que contengan iones cesio, estos últimos se intercambian con los cationes de dichas sales.

La experiencia ha mostrado que este intercambio tiene lugar lo mismo en medio ácido que en medio neutro. Ahora bien, las sales del ácido fosfotúngstico y del ácido fosfomolibdico, en particu-

3 092 84

-3-



lar las de amonio y de potasio, se presentan bajo la forma de granos muy finos, lo que las hace inutilizables directamente en las columnas de trocadores de iones y, además, se disuelven en el ácido nítrico normal a razón de 1 g por litro.

5. Se dispone, pues, por una parte, de una primera sustancia utilizable en una columna de trocador pero que fija bastante mediocrementemente el cesio y, por otra parte, de una segunda sustancia que fija bien el cesio pero que es inutilizable en una columna de trocador.

10. Para eliminar estos inconvenientes, se constituye, conforme al invento, un trocador de iones, particularmente de cesio, mediante fosfato de circonio en forma de granulados que conservan una proporción que puede llegar hasta un 60% de una sal de amonio o de potasio del ácido fosfotúngstico o del ácido fosfomolibdico.

15. Dichos granulados son utilizables en una columna de trocadores de iones y permiten la fijación del cesio en todos los medios hasta un valor pH del orden de 8 a 9. Más allá de este pH se observaría una disolución o una hidrólisis del trocador.

20. Las sales de amonio o de potasio del ácido fosfotúngstico o fosfomolibdico que son particularmente solubles en el ácido nítrico, presentan una solubilidad despreciable cuando se incorporan a granulados de fosfato de circonio. Así, mientras que la solubilidad del fosfato de circonio en HNO_3 1 N es nula y la del fosfotungstato o del fosfomo-

3 092 84

-4-



libdato de amonio solo es igual a 2%, la solubilidad de dicho fosfotungstato o de dicho fosfomolibdato incorporado en los granulados de fosfato de circonio es sólo igual a 0,25%.

5. Para fabricar el mencionado trocador de iones cesio se puede, por ejemplo, preparar en primer lugar una suspensión acuosa de fosfotungstato de amonio o de fosfomolibdato de amonio. A continuación, se precipita el fosfato de circonio en el seno de esta suspensión añadiendo simultáneamente ácido fosfórico y una solución de una sal soluble del circonio, por ejemplo cloruro de circonilo. El precipitado obtenido es granuloso.

10. La cantidad de ión circonio utilizada por litro de suspensión es en general inferior a 18 g y el ácido fosfórico cuya normalidad estará de preferencia comprendida entre N y 6N, se añade en exceso, por ejemplo en una cantidad que llega hasta el doble de la que es teóricamente necesaria.

15. Se darán a continuación diversos ejemplos de realización de un trocador de iones conforme al invento. Las disposiciones de realización que se describirán con relación a estos ejemplos habrán de considerarse como formando parte del invento, bien entendido que podrán utilizarse cualesquiera disposiciones equivalentes, de igual modo, sin salir del marco del mismo.

20. Se ha preparado un trocador de iones que contiene un 20% de fosfotungstato de amonio y un trocador de iones que contiene respectivamente 15,

25.

30.

3 092 84

-5-

12 FEB



20 y 30% de fosfomolibdato de amonio.

Ejemplo 1 :

5. Se prepara una suspensión de fosfotungstato de amonio mezclando íntimamente 3,133 g de ácido fosfotúngstico y 0,3 g de nitrato de amonio en 500 ml de agua. Al tiempo que se agita fuertemente, se añaden a esta suspensión simultáneamente 84,5 ml de ácido fosfórico 4 N y 250 ml de una solución de cloruro de circonilo a 16,5 g/l.
10. Se deja decantar el precipitado, y se lava después con ayuda de ácido nítrico 0,1 N antes de secarlo a una temperatura próxima a los 110°C.
15. El trocador de iones cesio, constituido por los granulados así obtenidos, estará entonces dispuesto a ser utilizado y puede regenerarse después de su utilización, por elusión de los iones cesio con ayuda de una sal de amonio, por ejemplo de nitrato de amonio cinco veces molecular. Este tratamiento de regeneración puede renovarse un gran número de veces.
20. El trocador conforme al invento permite fijar de un modo mucho más rápido y completo el cesio contenido en una solución de lo que puede hacer lo el fosfato de circonio solo. En otros términos, el coeficiente de distribución del cesio entre el trocador y la solución que pasa al trocador, comúnmente designado por K_d (y denominado también coeficiente de equilibrio o relación de la concentración del cesio fijado en el trocador respecto a la concentración del cesio que queda en solución) mejora
- 25.
- 30.

3 092 84

-6-

12 FEB



notablemente en el caso del trocador conforme al invento.

5. Para ilustrar lo que acaba de expresarse, se pusieron en contacto 20 ml de una solución de productos de fisión que contenía cesio con 0,5 g de trocador constituido en el primer caso únicamente por fosfato de circonio y, en el segundo caso, por fosfato de circonio y fosfotungstato de amonio. Los resultados de las medidas del Kd en función del tiempo se han agrupado en el siguiente cuadro y permiten deducir un intercambio evidentemente mejorado en lo que respecta al cambiador conforme al invento, así como una superior velocidad de intercambio.

15.	<u>Kd para un trocador en fosfato de Zr solo</u>	<u>Kd para un cambiador conforme al invento</u>	<u>Tiempo en horas</u>
	3,9	9,0	1
	6,8	27,8	19
	7,9	36,7	22,5
	7,9	40,0	26

20. Ejemplo 2 :

- Se prepara una suspensión de fosfomolibdato amónico mezclando 3 g de ácido fosfomolibdico y 0,45 g de nitrato amónico en 500 ml de agua. Al tiempo que se agita vigorosamente, se añaden a esta suspensión simultáneamente 85 ml de ácido fosfórico 4 N y 250 ml de una solución de cloruro de circonilo a 16,5 g/l.

30. Se deja decantar el precipitado, se lava después con ayuda de ácido nítrico 0,1 N antes de secarlo a una temperatura próxima a 110°C.

3 092 84



-7-

5. Se pusieron en contacto 20 ml de una solución de productos de fisión tal como se ha definido en el ejemplo 1 con 0,5 g del trocador así preparado. En el siguiente cuadro se consignan los resultados de las medidas de Kd en función del tiempo.

	<u>Kd para un trocador en fosfato de Zr solo</u>	<u>Kd para un trocador que contiene 15% de fosfomolibdato de amonio.</u>	<u>Tiempo en horas</u>
	3,9	15,3	1
10.	6,8	47,2	19
	7,9	62,3	22,5
	7,9	68	26

Ejemplo 3 :

15. Se prepara una suspensión de fosfomolibdato de amonio mezclando íntimamente 4,5 g de ácido fosfomolibdico y 0,6 g de nitrato amónico en 500 ml de agua. Al tiempo que se agita fuertemente, se añaden a esta suspensión simultáneamente 85 ml de ácido fosfórico 4 N y 250 ml de una solución de cloruro de circonilo a razón de 16,5 g/l.
- 20.

Se deja decantar el precipitado y después se lava con ácido nítrico 0,1 N antes de secarlo a una temperatura próxima a 110°C.

25. Se pusieron en contacto 20 ml de una solución de productos de fisión tal como se ha definido en el ejemplo 1, con 0,5 g del trocador así preparado. Los resultados de las medidas del Kd en función del tiempo se consignan en el cuadro siguiente:
- 30.



Kd para un trocador en fosfato de Zr solo	Kd para un cambiador que contiene 20% de fosfomolibdato de amonio.	Tiempo en horas
---	--	-----------------

	3,9	28,1	1.
	6,8	86,8	19
5.	7,9	114,6	22,5
	7,9	125	26

Ejemplo 4 :

10. Se prepara una suspensión de fosfomolibdato de amonio mezclando íntimamente 6 g de ácido fosfomolibdico y 0,9 g de nitrato amónico en 500 ml de agua.

15. Al tiempo que se agita, se añaden a esta suspensión simultáneamente 85 ml de ácido fosfórico 4 N y 250 ml de una solución de cloruro de circonilo a razón de 16,5 g/l.

Se deja decantar el precipitado, se lava después con ácido nítrico 0,1 N antes de secarlo a una temperatura próxima a los 100°C.

20. Se pusieron en contacto 20 ml de una solución de productos de fisión tal como se ha definido en el ejemplo 1 con 0,5 g del trocador así preparado. Los resultados de las medidas del Kd en función del tiempo se consignan en el siguiente cuadro:

Kd para un trocador en fosfato de Zr solo	Kd para un trocador que contiene 30% de fosfomolibdato de amonio	Tiempo en horas	
25.	3,9	47,25	1
	6,8	145,9	19
	7,9	192,7	22,5
	7,9	210	26

30. Por la comparación de estos diferentes ejem

3 0 9 2 8 4



-9- 12 FEB. 1955

plos, puede apreciarse que se obtiene un Kd generalmente superior con el trocador de iones que contiene fosfomolibdato amónico y que la eficacia de este trocador es tanto mejor cuanto más importante sea la proporción de fosfomolibdato amónico.

5.

Una aplicación particularmente interesante de los trocadores según el invento, consiste en tratar soluciones que contengan una fuerte proporción de bario además del cesio. Se obtienen entonces resultados acusadamente mejores que con trocadores constituidos unicamente de fosfato de circonio.

10.

En el cuadro que sigue se han reunido los resultados obtenidos poniendo en contacto cantidades iguales de una misma solución fuertemente cargada de bario con un trocador constituido por fosfato de circonio solo y con un trocador conforme a la invención que contiene 20% de fosfotungstato amónico.

15.

	<u>Kd para un trocador de fosfato de circonio</u>	<u>Kd para un trocador que contiene 20% de fosfotungstato amónico</u>	<u>Tiempo en horas</u>
20.	366	739	1
	494	895	2
	865	895	19

Como puede comprobarse, se alcanza el equilibrio cerca de 10 veces más deprisa en el caso del trocador conforme al invento.

25.

Puede recuperarse el bario, que parece fijarse sobre todo por el fosfato de circonio, por elusión con un ácido diluido que no desabsorba el cesio. Este último puede recuperarse a continuación, según se indica más arriba, por elusión con nitrato amónico

30.



cinco veces molecular.

5. El trocador de iones conforme al invento fija igualmente en las mismas condiciones el rubidio que acompaña al cesio en los productos de fisión, en razón de 10% en peso con relación al peso del cesio. El rubidio puede diluirse selectivamente.

N O T A

10. 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
15. Francia Nº PV. 963.717 de fecha 13 de febrero de 1964, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
20. años en España "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE TROCADORES DE IONES", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1º.- Procedimiento de preparación de trocadores de iones, que permiten fijar iones del género del cesio y del rubidio, constituídos por granulados de fosfato de circonio que contienen una proporción que puede llegar al 60% de una sal de potasio o de amonio de un heteropoliácido del género del ácido fosfomolibdico o fosfotúngstico, caracterizado por-
30. que se adiciona, con agitación a una suspensión de fosfotungstato o de fosfomolibdato de amonio o de

3 092 84

-11-

12 FEB 1965



5. potasio, ácido fosfórico y una solución de una sal de circonio, siendo la concentración en iones circonio, por lo general, inferior a 18 g. por litro de suspensión y teniendo el ácido fosfórico una normalidad comprendida de preferencia entre 1 N y 6 N y utilizándose en exceso; y procediendo a la filtración del precipitado, lavado del precipitado por ácido nítrico diluido, y secado del precipitado a una temperatura próxima a los 100°C.

10. 22.- Procedimiento de preparación de trocadores de iones, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

15.

Madrid,

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

L. GOMEZ ACEBO Y MODER

12 FEB. 1965