

372237



60

PATENTE DE INVENCION  
=====

372237

Ref: B.2807.34.

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE B-01  
SUBCLASE J

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para el intercambio isotópico  
entre iones de un mismo elemento.

=====

*Solicitante:* Sociéte UGINE-KUHLMANN, entidad francesa, residente  
en 10, rue du Général Foy, 75-Paris 8<sup>a</sup>, Francia, y  
Sociéte LES ECHANGEURS D'IONS MINERAUX (E.D.I.M.), en  
tidad francesa, residente en 56 Avenue de Chatou, 92  
RUEIL-MALMAISON, Francia.

=====

La presente invención tiene por objeto un pro  
cedimiento de intercambio isotópico entre iones de un  
mismo elemento, respectivamente bajo dos estados de  
valencia diferentes.

5. Ya se ha propuesto, para enriquecer una mezcla

- 2 -  
372237



isotópica en un isótopo determinado, hacer uso de los fenómenos de intercambio isotópico que intervienen cuando se ponen en presencia compuestos que contienen iones de un mismo elemento bajo dos estados de valencia diferentes.

5. Se sabe sin embargo que los factores de separación son muy poco diferentes de la unidad, en razón de las propiedades muy próximas de los isótopos de un mismo elemento.

10. Para mejorar la eficacia de la separación, se ha tratado de utilizar un intercambiador de iones que fije selectivamente el elemento en forma de uno de sus estados de valencia. Un procedimiento conocido consiste así en poner en contacto una solución acuosa que contenga iones de un elemento bajo una primera valencia con partículas de una resina intercambiadora de iones que hayan absorbido iones del mismo elemento bajo una segunda valencia, partículas que se han hecho circular a contra-corriente de la solución acuosa.

15. Sin embargo, la eficacia de este procedimiento es muy pequeña y el factor de separación de los isótopos entre las dos valencias diferentes del elemento permanecen muy alejados del valor teórico. Además, este procedimiento presenta todos los inconvenientes de la utilización de partículas de resina en circulación, y en particular el valor muy importante de la altura de plato teórico que conduce a un dimensionamiento de la instalación de intercambio a contra-corriente absolutamente inaceptable sobre el plano industrial, tanto por el espacio ocupado por la instalación como por el tiempo de residencia del elemento tratado en esta.

20. Conservando al mismo tiempo las ventajas de este pro  
25.  
30.



- 6 001

cedimiento conocido, la presente invención permite evitar los inconvenientes, y esto merced a la utilización de un intercambiador de iones en lecho fijo.

- La invención propone un procedimiento de intercambio isotópico entre iones de un mismo elemento, respectivamente con una primera y con una segunda valencia, que se caracteriza esencialmente porque consiste en disponer en lecho fijo un intercambiador de iones en una forma capaz de fijar selectivamente los iones del citado elemento con la segunda valencia, hacer circular a través de este intercambiador una solución a tratar, que contiene el citado elemento al menos en forma de iones de la citada primera valencia, hacer pasar los iones en la solución a tratar de la citada primera a la citada segunda valencia para provocar su fijación sobre el intercambiador, hacer circular a través del citado intercambiador, tras la solución a tratar, una solución de un agente de desplazamiento capaz de desplazar del intercambiador los iones del citado elemento, y hacer pasar los citados iones desplazados de la segunda a la primera valencia.

- Los iones así desplazados y devueltos a la primera valencia son arrastrados por la solución a través del intercambiador hasta que sean de nuevo cambiados de valencia y fijados mas adelante (en el sentido de la circulación) en el intercambiador. De esta forma se hace aparecer en el intercambiador en lecho fijo una zona de intercambio en la que produce el intercambio isotópico entre los iones con la segunda valencia retenidos en el intercambiador y los iones con la primera valencia aportados por la solución, esta zona de intercambio forma una banda que se desliza en

372237



el intercambiador de iones.

5. Según un modo de realización preferido del procedimiento objeto de la invención, el elemento a tratar, disuelto en la solución, es periódicamente inyectado en la banda formada en el intercambiador, y las tomas de muestra del elemento enriquecido o empobrecido en un isótopo determinado se efectúan periódicamente en las extremidades de esta misma banda.

10. Con relación a los procedimientos anteriores el procedimiento según la invención, que utiliza un intercambiador de iones en lecho fijo, presenta la ventaja de una gran simplicidad de realización. Permite además el empleo de partículas de intercambiador de iones <sup>mucho</sup>/más finas, lo que conduce a una altura de plato teórico de la columna de intercambio mucho más pequeña, y compatible con una explotación industrial.

15. En el procedimiento según la invención, se asegura en cada extremidad de la banda:

20. - por una parte un cambio de fase del elemento a tratar, que pasa de la fase líquida (solución acuosa) a la fase sólida (intercambiador de iones) en la parte anterior de la banda y de la fase sólida a la fase líquida en la parte posterior de la banda,

25. - y por otra parte un cambio de valencia, por oxidación o reducción, el elemento que pasa de la primera a la segunda valencia en la parte anterior de la banda y de la segunda a la primera valencia en la parte posterior de la banda.

30. Cambios de fase y cambios de valencia pueden ser concomitantes o realizarse de manera separada en el tiempo

372237



y el espacio.

- Asi, en el primer caso y según un primer modo de realización de la invención, los iones que son desplazados del intercambiador de iones por el elemento tratado
5. (en la parte anterior de la banda) y los iones que desplazan este elemento (en la parte posterior de la banda) pueden estar acompañados de un reactivo de oxidación o de reducción o jugar ellos mismos igualmente al papel de oxidante o de reductor. Se puede elegir por ejemplo, un catión capaz a la vez de oxidar y de desplazar el elemento
10. tratado comparando sus propiedades a las de este elemento, en lo que se refiere al potencial de óxido-reducción y a la afinidad para el intercambio de iones utilizado.

- En el segundo caso, y según un segundo modo de realización de la invención, el elemento a tratar se reduce u oxida, ventajosamente por electrolisis, antes de ser fijado sobre el intercambiador de iones, o tras haber sido desplazado.
- 15.

- Según una característica secundaria de la invención, estos dos modos de realización pueden combinarse conjuntamente realizando el cambio de fase y cambio de valencia de manera concomitante en una extremidad de la banda, y de manera separada en la otra extremidad.
- 20.

- Cuando uno de los cambios de valencia se efectúa por vía electrolítica, es ventajoso, para mejorar la economía del procedimiento, utilizar los sub-productos de la electrolisis para regenerar un reactivo que haya provocado el otro cambio de valencia. De una manera análoga si los dos cambios de valencia se efectúan por electrolisis, un modo
- 25.
30. de realización preferido del procedimiento consiste en ha-

372237



cer circular la solución, por los dos cambios de valencia respectivamente en los dos compartimentos, anódico y catódico, de una misma célula electrolítica.

5. La invención será mejor comprendida por la lectura de los ejemplos de realización descritos a continuación. Naturalmente, estos ejemplos, ilustrados por las figuras 1 y 2 adjuntas, no tienen ningun caracter limitativo.

10. La instalación utilizada para la realización del procedimiento, tal como se ha representado esquemáticamente por las figuras 1 y 2, comprende esencialmente:

- una serie de columnas numeradas C1, C2, C3 .....C10, llenas de intercambiador de iones en lecho regularmente apilado. El conjunto de las columnas puede ser calentado entre 20 y 100°C, bien por medio de una cubierta sobre cada columna, bien colocando todas las columnas en un recinto único: en efecto una elevación de temperatura acelera de una manera general el intercambio isotópico. En todas las columnas, la circulación de los líquidos se efectúa siempre de arriba a bajo.
- 15. - células de electrolisis EL1 y EL2, constituidas de forma clásica por dos compartimentos separados por un tabique poroso o eventualmente por una membrana intercambiadora de iones. El ánodo es de grafito (medio cloruro) o de platino (medio sulfato), mientras que el cátodo es de titanio revestido de platino, Las dos células están montadas en serie desde el punto de vista eléctrico.
- 20. - un conjunto de válvulas y de tuberías que permiten todas las combinaciones posibles: aislamiento de cualquier columna, ramificación en serie de varias columnas consecutivas, etc. La unión entre dos columnas sucesivas comprende
- 25.
- 30.

- 7 -  
372237

5 OCT. 1969



una llave para la toma de muestras de solución.

- un conjunto de material de bombeo y de almacenamiento para las diferentes soluciones utilizadas o recuperadas en el transcurso del procedimiento.

5. EJEMPLO 1

El intercambiador de iones utilizado es un intercambiador de cationes de tipo clásico, medianamente reticulado, conocido bajo la denominación comercial DOWEX 50W-X8 (estructura de poliestireno cruzado al divinilbenzeno sobre la cual estan injertados grupos activos sulfónicos). En presencia de una solución acuosa del elemento a tratar, deja en solución los iones de este elemento con una primera de sus valencias mientras que fija enérgicamente los iones con la segunda valencia.

10. Suponiendo que esta segunda valencia corresponde al estado menos oxidado del elemento tratado, la aplicación del procedimiento según la invención, en el ejemplo particular descrito, conduce a efectuar en la parte posterior de la zona de intercambio isotópico, una oxidación del elemento con desplazamiento de los iones oxidados, que son arrastrados por la solución, y en la parte anterior de la zona de intercambio, una reducción del elemento. La reducción se efectúa aquí por vía electrolítica y la oxidación por un reactivo apropiado. Naturalmente, oxidaciones y reducciones serían invertidas si el intercambio de iones presentase más afinidad por el elemento en su estado de valencia más oxidada.

15. En el caso particular descrito, el reactivo de oxidación es el hierro férrico y, el elemento tratado es el uranio que se trata de enriquecer en isótopo 235, el hierro

372237<sup>8</sup>



férrico juega igualmente el papel de agente de desplazamiento, capaz de fijarse sobre el intercambiador de iones en lugar del uranio tetravalente.

5. Como variante se podría añadir al hierro que provoca el cambio de valencia (oxidación del uranio tetravalente en uranio hexavalente) otro catión tal como el calcio y el estroncio que provocaría el desplazamiento.

10. El intercambio isotópico se efectúa en una banda que corresponde a las columnas (aquí en número de 2) donde la solución oxidada, que contiene el uranio hexavalente, circula en contacto con el intercambiador de iones cargado de uranio tetravalente; el isótopo 235, tiene tendencia a unirse con el uranio hexavalente. La banda se desplaza en el intercambiador, de una columna a la otra, a medida que se produce la introducción del agente de desplazamiento en la parte posterior de la banda.

15. Antes de la puesta en marcha de la instalación, todas las columnas de intercambiador de iones se ponen en forma hidrogenada de la forma habitual por circulación de una solución de ácido fuerte a través de las columnas del intercambiador. Se utiliza aquí ácido clorhídrico 2 a 3M. Se termina por un breve lavado con una solución de ácido mas diluido (0,4 a 0,5 M).

20. Para constituir la banda se procede de la forma siguiente:

25. Las columnas C1, C2 y C3 estan unidas en serie, la salida inferior de C3 está unida a una artesa B1, destinada al almacenamiento de la solución clorhídrica efluente. Las células de electrolisis EL1 y EL2 se ponen en marcha y se alimentan en solución de cloruro de uranilo proceden-
- 30.



- 9 -  
372237

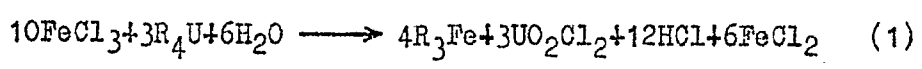
6 OCT. 1963

te de una artesa 84, por medio de una bomba P4. La solución reducida constituye la solución a tratar. Se recoge por una bomba P8 y se envía a la cabeza de la columna C1. El uranio tetravalente se fija inmediatamente sobre el intercambiador reemplazando iones  $H^+$ . La formación de la banda es fácil de seguir merced al cambio de coloración del intercambiador: pardo-ámbar en forma  $H^+$ , verde fuerte en forma  $U^{4+}$ . Se detiene el envío de la solución cuando la parte posterior de la banda llega a las proximidades del pie de la columna C3.

5. Cuando la banda está constituida, se pasa a la etapa siguiente, que consiste en hacerla migrar realizando simultáneamente la oxidación y el desplazamiento del uranio fijado sobre el intercambiador, y esto, en el ejemplo descrito, introduciendo a continuación de la solución a tratar cloruro férrico en solución 0,1 a 0,2 M, tomada en la artesa B2 por una bomba P2.

10. El pie de la columna C3 está unido al compartimento catódico del electrolizador EL1, como se ilustra en la figura 1; la salida del compartimento catódico del electrolizador EL2 alimenta la cabeza de la columna C4 por intermedio de la bomba P8. El pie de la columna C4 está unido a la artesa B1 de almacenamiento de ácido clorhídrico.

20. Por la cabeza de la columna C1 se envía por medio de la bomba P2 solución de cloruro férrico. Los iones férricos  $Fe^{3+}$  oxidan y desplazan el uranio según la reacción global:



El intercambiador pasa del color verde fuerte ca-

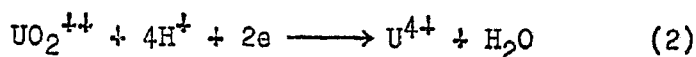
372237

6 OCT 1961



característico de los iones  $U^{4+}$  a un color pardo característico de los iones  $Fe^{3+}$ . Esto permite localizar de forma precisa el "frente posterior" de la banda y seguir su desplazamiento en la columna.

5. El uranio desplazado en forma de iones uranilo  $UO_2^{++}$  es arrastrado, así como los iones ferrosos  $Fe^{++}$ , hacia la parte anterior de la banda. La solución de cloruro de uranilo llega a los electrolizadores EL1 y EL2; circula sucesivamente en el compartimento catódico de EL1 después en el de EL2. Sufre allí una reducción electrolítica, según la reacción:
- 10.



- A la salida del segundo electrolizador EL2, la solución reducida, en la que el uranio se encuentra en adelante al estado tetravalente, es recogida por la bomba P8 que la envía a la cabeza de la columna C4. El intercambiador contenido en esta columna fija inmediatamente los iones uranosos  $U^{4+}$ , así como los iones ferrosos  $Fe^{++}$ . Dadas las diferencias de afinidades respectivas, se forma por la parte anterior una banda verdosa que contiene exclusivamente iones ferrosos  $Fe^{++}$  y en la parte posterior una banda verde fuerte de longitud sensiblemente igual que contiene todos los iones uranosos  $U^{4+}$ . El efluente de la columna C4 está constituido por ácido clorhídrico diluido que es enviado a la artesa de almacenamiento B1.
- 15.
- 20.

25. A medida que los iones férricos  $Fe^{3+}$  enviados a la cabeza de la columna C1 oxidan y desplazan el uranio, este es vehiculado a través de las columnas C1, C2 y C3 en esta

372237

6



do de iones uranilo  $UO_2^{++}$  en solución, paso por el electrolizador EL1 y EL2, y se vuelve a fijar sobre el intercambiador en la columna C4 al estado de iones uranosos  $U^{4+}$ .

5. El intercambiador contenido en la columna C4 se satura progresivamente en iones uranosos  $U^{4+}$  y ferrosos  $Fe^{++}$ . Cuando la saturación se ha alcanzado, el efluente, constituido hasta entonces por una solución diluida de ácido clorhídrico HCl, se vuelve una solución diluida de cloruro ferroso. A partir de la aparición de los iones ferrosos, el efluente es dirigido hacia una artesa B3 que asegura el almacenamiento del cloruro ferroso. Mas allá, es recogido por la bomba P3 que le envía a una columna de oxidación C11 en la que circula a través de relleno de vidrio, a
10. contra corriente con el cloro desprendido en los compartimientos anódicos de los electrolizadores EL1 y EL2, lo que permite regenerar la parte del cloruro férrico que ha servido para oxidar el uranio tetravalente en la reacción de desplazamiento del frente posterior de la banda.
15. La recuperación del cloruro ferroso a la salida de la columna C4 no tiene lugar mas que durante la segunda parte del ciclo de carga de la columna C4, mientras que el desprendimiento de cloro en el ánodo de EL1 y EL2 es permanente. Es pues necesario que la artesa B3 juegue el papel
20. de capacidad tampón, para permitir una recuperación continua del cloro durante todo el periodo en el que la columna C4 no produce cloruro ferroso.
25. El modo de funcionamiento que acaba de describirse se mantiene hasta el momento en que iones uranosos  $U^{4+}$  aparecen en el efluente de la columna C4. Esto se produce
- 30.



372237

6 OCT. 1969

- cuando la casi totalidad del intercambiador contenido en la columna C4 está pasado a la forma  $U^{4+}$ . En este instante, se detiene el envío de la solución de cloruro férrico a la cabeza de la columna C1 y se procede a las permutaciones necesarias para la realización del segundo ciclo.
5. Las permutaciones se descomponen así:
- a) la columna C1, que no contiene más uranio, sino únicamente iones férricos  $Fe^{3+}$ , se aísla y se pone en posición de espera.
  - 10. b) la bomba P2, que sirve para vehicular la solución de cloruro férrico se une a la cabeza de la columna C2.
  - c) la salida de la columna C3 se une directamente a la cabeza de la columna C4.
  - 15. d) los electrolizadores EL1 y EL2 se detienen momentáneamente y se ramifican entre las columnas C4 y C5.
  - e) la salida de la columna C5 se une a la artesa B1 de almacenamiento de ácido clorhídrico.
- Una vez efectuadas estas permutaciones, por vía manual o eventualmente por vía automática, se reemprende el envío de la solución de cloruro férrico y los electrolizadores EL1 y EL2 son vueltos a poner en servicio normal.
20. Este modo de funcionamiento se mantiene hasta que el momento en que hierro ferroso aparece en el efluente de la columna C5; el efluente se dirige entonces hacia la artesa B3. Cuando los iones uranosos  $U^{4+}$  aparecen a su alrededor, el ciclo se termina y se procede de nuevo a toda la serie de permutaciones descritas más arriba antes de pasar al tercer ciclo.
25. Este modo de funcionamiento se mantiene hasta que el momento en que hierro ferroso aparece en el efluente de la columna C5; el efluente se dirige entonces hacia la artesa B3. Cuando los iones uranosos  $U^{4+}$  aparecen a su alrededor, el ciclo se termina y se procede de nuevo a toda la serie de permutaciones descritas más arriba antes de pasar al tercer ciclo.
30. Los ciclos siguientes constituyen una reproducción

372237



exacta de los ciclos que acaban de ser descritos y comprenden todos dos tiempos en el transcurso de los cuales el efluente de la columna que sirve para almacenar el reflujo es sucesivamente una solución de ácido clorhídrico, y después una solución de cloruro ferroso.

5.

En cada ciclo, el frente de la banda aborda una nueva columna, que contiene intercambiador en forma hidrógeno  $H^+$  y la parte posterior de la banda abandona una columna cuyo intercambiador está saturado en iones férricos  $Fe^{3+}$ . Para asegurar la continuidad indefinida de los ciclos con un número finito de columnas, es posible regenerar al propio tiempo las columnas saturadas en iones férricos  $Fe^{3+}$ , es decir de volver a poner el intercambiador que contiene en forma hidrógeno  $H^+$ . Con este fin, es interesante recuperar el hierro férrico en forma de cloruro férrico que será utilizable de nuevo como agente de desplazamiento de la banda.

10.

15.

De este modo, sobre la figura 1, las columnas C6, C7 y C8 están supuestas en curso de regeneración. Estas columnas, saturadas en iones férricos  $Fe^{3+}$ , están unidas en serie, y por la cabeza de la columna C6, se envía por medio de una bomba P1 la solución de ácido clorhídrico recuperada en el transcurso de los ciclos precedentes y almacenada en la artesa B1. El efluente de la columna C8 está constituido entonces por una solución de cloruro férrico que se envía a la artesa B2. Se interrumpe la operación cuando la columna C6 está regenerada, es decir cuando la solución que pasa de la columna C6 a la columna C7 no contiene prácticamente mas iones férricos. La columna C7 no está entonces más que parcialmente regenerada, la columna

20.

25.

30.

372237<sup>14</sup> -



5. C8 está aún casi entéramente en forma férrica  $Fe^{3+}$ . En el ciclo siguiente, la columna C9, entéramente en forma férrica  $Fe^{3+}$  se ramifica en serie con las columnas C7 y C8 y se envía el ácido clorhídrico por la cabeza de la columna C7, mientras que se recoge en la artesa B2 la solución de cloruro férrico que sale de la columna C9.
- Tras algunos ciclos, las cantidades de reactivos en las artesas de recuperación se estabilizan a un nivel sensiblemente constante, y basta proceder de tiempo en tiempo a la adición de algo de ácido clorhídrico, de cloruro férrico o de agua, para compensar las pérdidas inevitables.
10. Se efectúan tomas de muestras de uranio empobrecido en isótopo 235 periódicamente en la parte posterior de la banda y se compensan por inyecciones de uranio natural.
15. Tras un período de puesta en régimen, se efectúan igualmente tomas de muestras de uranio enriquecido en la parte anterior de la banda y son igualmente compensadas por inyecciones de uranio natural con el fin de conservar constante la longitud de la banda.
20. Las inyecciones de uranio natural se efectúan en forma de una solución 0,05 a 0,1 M de cloruro de uranilo, introducida al nivel del segundo tercio de la banda. Entre dos ciclos, la banda ocupa tres columnas sucesivas, es decir  $C_{n-1}$ ,  $C_n$  y  $C_{n+1}$ , el envío del cloruro férrico se difiere momentáneamente y se le inyecta la cantidad deseada de solución entre las columnas  $C_{n-1}$  y  $C_n$ , por medio de la bomba P4.
25. Las tomas de muestras de uranio enriquecido o empobrecido en isótopo 235 se efectúan igualmente bajo la forma de una solución de cloruro de uranilo, respectivamente
- 30.

6 OCT. 1969

372237

en la parte anterior y en la parte posterior de la banda. En la parte anterior de la banda se puede igualmente efectuar la toma de muestra por extracción periódica de la solución de cloruro de uranio tetravalente, a la salida de la bomba P8. En la parte posterior, cuando el frente posterior de la banda está próximo al pie de una columna, se toma la muestra de uranio desplazada en lugar de enviarla a la columna siguiente.

5. Una instalación que funciona de la manera que acaba de ser descrita, comprende 10 columnas de 5 cm de diámetro interno y de 140 a 145 cm de altura útil de intercambiador, con una velocidad de progresión de la banda de aproximadamente 10 cm por hora, con posibilidades de recoger, en 30 días de funcionamiento productivo:

10. 266 g de uranio enriquecido en isótopo 235, estableciéndose el contenido medio en un 0,76 % de uranio 235.

276 g de uranio empobrecido en isótopo 235, estableciéndose el contenido medio en un 0,68 % de uranio 235.

15. Durante este mismo periodo, se introdujeron en la banda 542 g de uranio de contenido natural, es decir 0,72% en isótopo 235.

20. Los gastos de reactivos, consecutivos a purgas de los circuitos y a pérdidas inevitables se han elevado aproximadamente a 0,475 kg para el ácido clorhídrico (expresado como ClH anhidro) y a 0,70 kg para el cloruro férrico (expresados como Cl<sub>3</sub>Fe anhidro). Durante este mismo periodo el consumo total de energía de los electrolizadores ha sido del orden de 25-26 KWh.

#### EJEMPLO 2

25. La instalación utilizada y los principios de funcio

372237

- 16 -

6 OCT



- variente son los mismos que en el ejemplo 1, con la excepción de que el agente de desplazamiento es una solución de sulfato férrico. Debido a esto las soluciones recuperadas en el transcurso de cada tiempo del ciclo de funcionamiento son respectivamente una solución diluida de ácido sulfúrico y una solución de sulfato ferroso, mientras que los compartimentos anódicos de los electrolizadores producen oxígeno.
- 5.
- La artesa B1 está llena de una solución 1 a 1,5 M de ácido sulfúrico, la artesa B2 de una solución de sulfato férrico con una concentración comprendida entre 0,1 y 0,2 M.
- 10.
- La regeneración de las columnas de intercambiador en forma  $H^+$  se efectúa con ácido sulfúrico de la artesa B1. La solución de sulfato férrico se envía por la bomba P2 a la parte posterior de la banda, para provocar el desplazamiento de esta última.
- 15.
- A cada ciclo, en el transcurso del primer tiempo del ciclo se recoge una solución diluida de ácido sulfúrico que se envía hacia la artesa B1 y que sirve para regenerar las columnas saturadas de hierro férrico; el sulfato férrico así recuperado se envía a la artesa B2. En el transcurso del segundo tiempo del ciclo se recoge una solución de sulfato ferroso que se envía y almacena en la artesa B3.
- 20.
- Para oxidar este sulfato ferroso a sulfato férrico, se dispone del oxígeno desprendido en el ánodo de los electrolizadores. Antes de utilizar la columna rellena C11, es ventajoso realizar esta oxidación directamente haciendo circular continuamente la solución de sulfato ferroso en
- 25.
- 30.

- 17 37 22 37<sup>6.00</sup>



- Los compartimentos anódicos de los electrolizadores, en los que el diafragma que separa los compartimentos catódico y anódico está entonces constituido por una membrana intercambiadora de iones del tipo aniónico. La solución de sulfato/ásí recuperada se envía a la artesa B2 para ser utilizada de nuevo como agente de desplazamiento de la banda.
5. de sulfato/ásí recuperada se envía a la artesa B2 para ser utilizada de nuevo como agente de desplazamiento de la banda.

En 15 días de funcionamiento productivo se han recogido:

10. 132,2 g de uranio enriquecido en isótopo 235, de contenido medio igual a 0,76 % de U 235.

131 g de uranio empobrecido en isótopo 235, de contenido medio igual a 0,68 % de U 235.

15. Durante este período se han introducido en la banda 264 g de uranio de composición isotópica natural (0,72% de U 235). Los gastos de reactivos se han elevado aproximadamente a 1,42 kg de ácido sulfúrico (expresados como  $\text{SO}_4\text{H}_2$  anhidro) y 0,37 kg de sulfato férrico anhidro, mientras que el gasto de energía de los electrolizadores se ha elevado a 14,5 KWh.
- 20.

### EJEMPLO 3

El modo de realización descrito aquí, difiere esencialmente de los modos de realización descritos anteriormente, en que

25. - de una parte el elemento en forma oxidada (uranio VI) está fijado por el intercambiador mientras que la forma reducida (uranio IV) permanece en la solución;
- por otra parte se utiliza una solución de desplazamiento que no tiene ningún papel oxidante o reductor, los
30. cambios de valencia del uranio están asegurados exclusiva-

372237

-18-

6 OCT. 1969



mente por los electrolizadores, bien directamente, bien indirectamente.

5. La instalación utilizada está representada esquemáticamente en la figura 2. No difiere de la instalación anteriormente descrita más que por los circuitos de almacenamiento y de bombeo de los reactivos que son un poco más simples. Aquí se encuentran pues en particular las columnas de intercambio C1 a C10 y los electrolizadores EL1 y EL2.
10. El agente de desplazamiento está constituido por una solución 0,2 M aproximadamente de citrato monosódico, almacenado en una artesa B7 y recogido por una bomba P5, la expresión "citrato monosódico" designa la sal del ácido cítrico en la cual la relación Na/ácido cítrico es igual a 1/4 sensiblemente. Una artesa B8 contiene una solución de ácido cítrico 0,2 M aproximadamente recuperada en el pié de la columna en el que se encuentra la parte anterior de la banda (columna C5 sobre la figura). Esta solución de ácido cítrico tiene dos empleos: una parte,
15. recogida por medio de la bomba P6, sirve para hacer pasar de la forma sodio  $\text{Na}^+$  a la forma hidrógeno  $\text{H}^+$  las columnas tras paso de la banda, esta operación produce una solución de citrato monosódico que se envía a la artesa B7. Otra parte se envía por la bomba P7 hacia el compartimen-
20. to catódico de los electrolizadores.
25. Los electrolizadores EL1 y EL2, en serie desde el punto de vista eléctrico, están tabicados por una membrana intercambiadora de cationes. Los compartimentos anódicos están llenos con una solución de ácido sulfúrico de concentración M a 2 M, mientras que la solución a reducir
- 30.

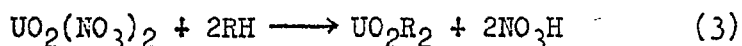
372237



circula sucesivamente por el compartimento catódico de EL1 y después en el de EL2. El oxígeno recogido en los ánodos se dirige hacia la columna de oxidación C11, rociada en continuo por la solución a oxidar en la parte anterior de la banda.

5.

El elemento a tratar es uranio en forma de una solución de nitrato de uranilo cuya concentración es del orden de 0,1 M. Los iones uranilo se fijan por el intercambiador según la reacción conocida:



10. (R designa el radical poliestireno-sulfónico).

En el transcurso del período de formación de la banda, el ácido nítrico diluido producido por esta reacción se tira. Se detiene el envío de la solución de nitrato de uranilo cuando el frente anterior de la banda de uranio llega a aproximadamente 10-20 cm del pié de la columna C4. Se lavan después las columnas por envío de agua bipermutada en la cabeza de la columna C1, hasta desaparición de los iones nítricos en el efluente de la columna C4. La banda está entonces lista para ser desplazada.

15.

20. Para el primer ciclo de desplazamiento, las conexiones entre los diferentes elementos de la instalación son las siguientes:

La salida de la bomba P5, que vehicula la solución de citrato monosódico almacenado en la artesa B7, está unida a la cabeza de la columna C1. El pié de la columna C1 está unido a la cabeza de la columna C2 por intermedio de los compartimentos catódicos, de los electrolizadores EL1 y EL2 y de la bomba de recogida P8.

25.

372237



- Las columnas C2, C3 y C4 permanecen ramificadas en serie. La salida de la columna C4 está unida a la entrada de la columna de oxidación C11, a la salida de la cual la solución se recoge por la bomba P9 para ser enviada a la entrada de la columna C5. La columna de oxidación recibe por otra parte el oxígeno desprendido en los compartimentos anódicos de los electrolizadores EL1 y EL2..
5. La salida de la columna C5 está unida a la artesa B8 que recoge las soluciones de ácido cítrico.
10. Se pone en funcionamiento el desplazamiento de la banda, alimentando la columna C1 con solución de citrato monosódico, el caudal de solución esta reglado con el fin de que la banda se desplace sensiblemente con una velocidad de 10 cm por hora. Temporalmente los electrolizadores están parados. Estos no se ponen en funcionamiento mas que
15. cuando el uranio aparece a la salida de la columna C4. Para evitar precipitaciones en el compartimento catódico, se envía al mismo por medio de la bomba P7 un complemento de solución de ácido cítrico.
20. En las condiciones que acaban de describirse, el uranio VI contenido en el intercambiador se desplaza cuantitativamente al estado de citrato de uranio VI en solución, a través de la columna C1 y llega al compartimento catódico de los electrolizadores EL1 y EL2, donde se produce la reducción. La solución de citrato de uranio IV así
25. obtenida pasa sucesivamente a las columnas C2, C3 y C4 donde tiene lugar el intercambio isotópico entre el uranio IV de la solución y el uranio VI fijado en el intercambiador, después en la columna de oxidación, donde el uranio IV se oxida en uranio VI. El uranio VI se fija entonces por el
- 30.

372237



intercambiador de la columna C5, a la salida de la cual se recupera el ácido cítrico que ha servido para vehicular el uranio.

5. Cuando la columna C5 está prácticamente saturada de uranio, es decir en el momento en que trazas de uranio aparecen en la solución efluente de ácido cítrico, se detiene momentáneamente el desplazamiento de la banda por interrupción del envío de la solución de citrato monosódico y se procede a las permutaciones necesarias para el ciclo siguiente. A continuación de estas permutaciones todas las uniones están desfasadas un rango y se presentan así:
10. La columna C1, cuyo intercambiador ha pasado enteramente en forma sodio  $\text{Na}^+$ , se aísla. La alimentación en sodio de citrato monosódico se une a la entrada de la columna C2, cuya parte se une a los electrolizadores EL1 y EL2. La solución reducida atraviesa las columnas C3, C4 y C5, después la columna de oxidación C11, mientras que la columna C6, sirve para fijar de nuevo en el intercambiador el uranio desplazado.
15. Se prosigue así de ciclo en ciclo el desplazamiento de la banda a través de la serie de 10 columnas. Cuando la columna C10 está saturada de uranio; la parte anterior de la banda se dirige hacia la columna C1, y, en el transcurso de los ciclos siguientes, la banda atraviesa de nuevo la serie de las 10 columnas.
20. Tras el paso de la banda, las columnas puestas en servicio están saturadas con iones sodio  $\text{Na}^+$ . Su regeneración, es decir el reemplazamiento de los iones sodio  $\text{Na}^+$ , por iones hidrógeno  $\text{H}^+$ , se conduce con el fin de producir una solución de citrato monosódico utilizable como agente
- 25.
- 30.

- 22 -  
372237



5. de desplazamiento. En la figura 2 las columnas C7, C8 y C9 están en curso de regeneración. Estas están unidas en serie, y por la cabeza de la primera de estas columnas (C7), se envía por medio de la bomba P6 y durante toda la duración de un ciclo, solución de ácido cítrico tenido en reserva en la artesa B8, mientras que la solución de citrato de sodio recogida en el pié de la columna C9 se dirige hacia la artesa B7.

10. Estando en funcionamiento la instalación en las condiciones descritas se prosigue el desplazamiento de la banda durante 48 días, durante los cuales el uranio enriquecido en isótopo 235 se acumula en la parte posterior de la banda, mientras que el uranio empobrecido en isótopo 235 se acumula en la parte anterior de la banda.

15. A partir del 49<sup>o</sup> día se comienza a extraer el uranio en cada una de las extremidades y a inyectar uranio natural, según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, en este caso casi es preferible efectuar las inyecciones sensiblemente en el medio de la banda. En 24 días de funcionamiento productivo se obtienen a título de ejemplo, a partir de uranio de contenido isotópico natural (0,72 % de U 235).

20. 210 g de uranio enriquecido, cuyo contenido medio en U 235 era de 0,76 %.

25. 216 g de uranio empobrecido, cuyo contenido medio en U 235 era de 0,69 %.

- N O T A -

30. 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 cuan-



- to no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 9 de octubre de 1968, bajo el número PV. 169.329, 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 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL INTERCAMBIO ISOTOPICO ENTRE IONES DE UN MISMO ELEMENTO; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para el intercambio isotópico entre iones de un mismo elemento, respectivamente con una primera y con una segunda valencia, caracterizado porque comprende:
- en disponer en lecho fijo un intercambiador de iones en forma capaz de fijar selectivamente los iones del citado elemento con la segunda valencia,
  - hacer circular a través de este intercambiador una solución a tratar, que contiene el citado elemento al menos en forma de iones con la citada primera valencia,
  - hacer pasar los iones en la solución a tratar de la citada primera, a la citada segunda valencia para provocar su fijación sobre el intercambiador,
  - hacer circular a través del citado intercambiador, tras la solución a tratar, una solución de un agente de desplazamiento capaz de desplazar del intercambiador los iones del citado elemento.
  - y hacer pasar los citados iones desplazados de la segunda a la primera valencia.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

- 24 -  
372237<sup>no</sup>



terizado porque uno al menos de los cambios de valencia del citado elemento se efectúa por reacción con un reactivo oxidante o reductor.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el citado reactivo está presente en el intercambiador de iones aguas abajo de la solución a tratar.
10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el citado reactivo está contenido en la citada solución de un agente de desplazamiento.
15. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el citado reactivo es una sal que constituye simultáneamente el agente de desplazamiento, principalmente tal como una sal férrica.
20. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos uno de los intercambiadores de valencia del citado elemento se efectúa por vía electrolítica.
25. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los sub-productos de electrolisis se utilizan para regenerar un reactivo que ha provocado al otro el cambio de valencia.
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los dos cambios de valencia se efectúan por vía electrolítica, por circulación de la solución respectivamente en los dos compartimentos, anódico y catódico de una misma célula de electrolisis.

372237-6 OCT 1969



9ª.- Procedimiento para el intercambio isotópico entre iones de un mismo elemento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5. Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

6 OCT. 1969

Société UGINE-KUHLMANN y

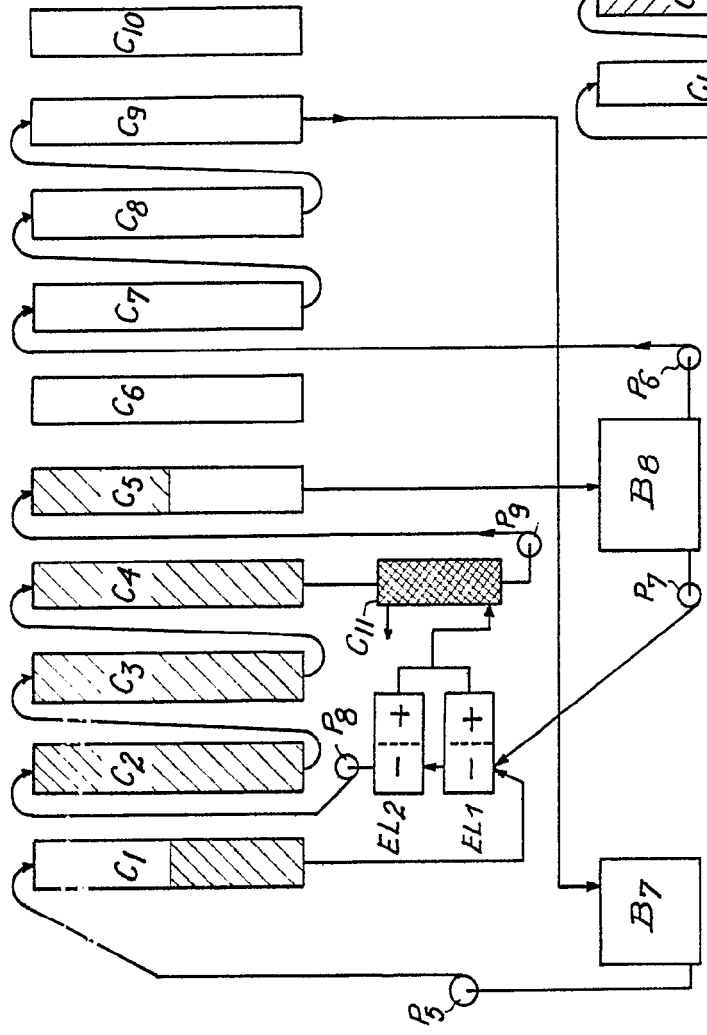
Société LES ECHANGEURS D'IONS MINERAUX (E.D.I.M.)

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
S. S. Firmado: F. Hernández Ruiz

372237



FIG.2



ESCALA  
VARIABLE

372237

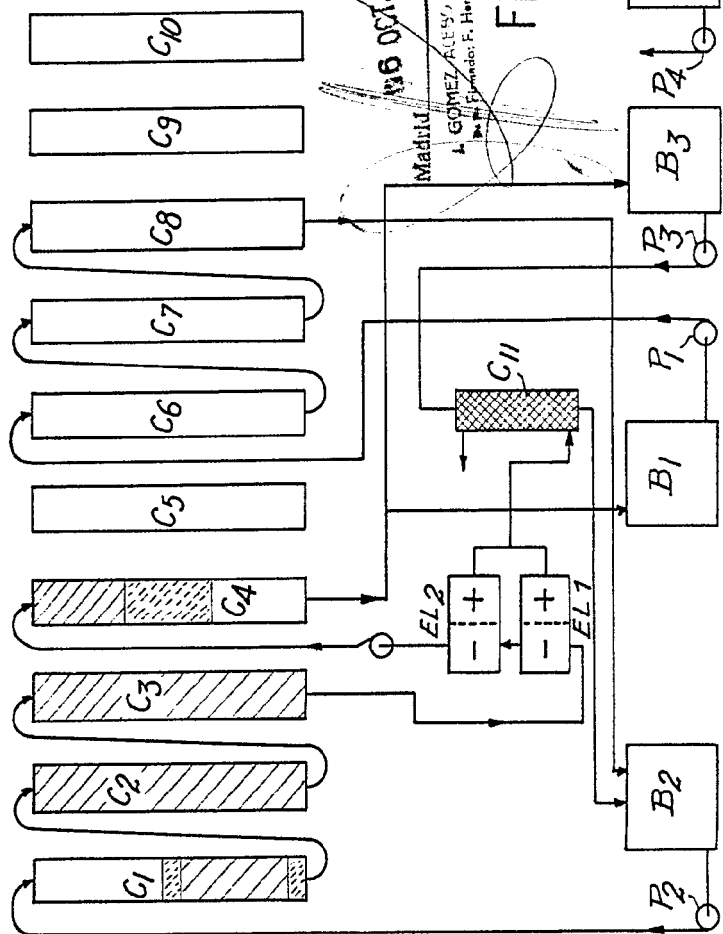
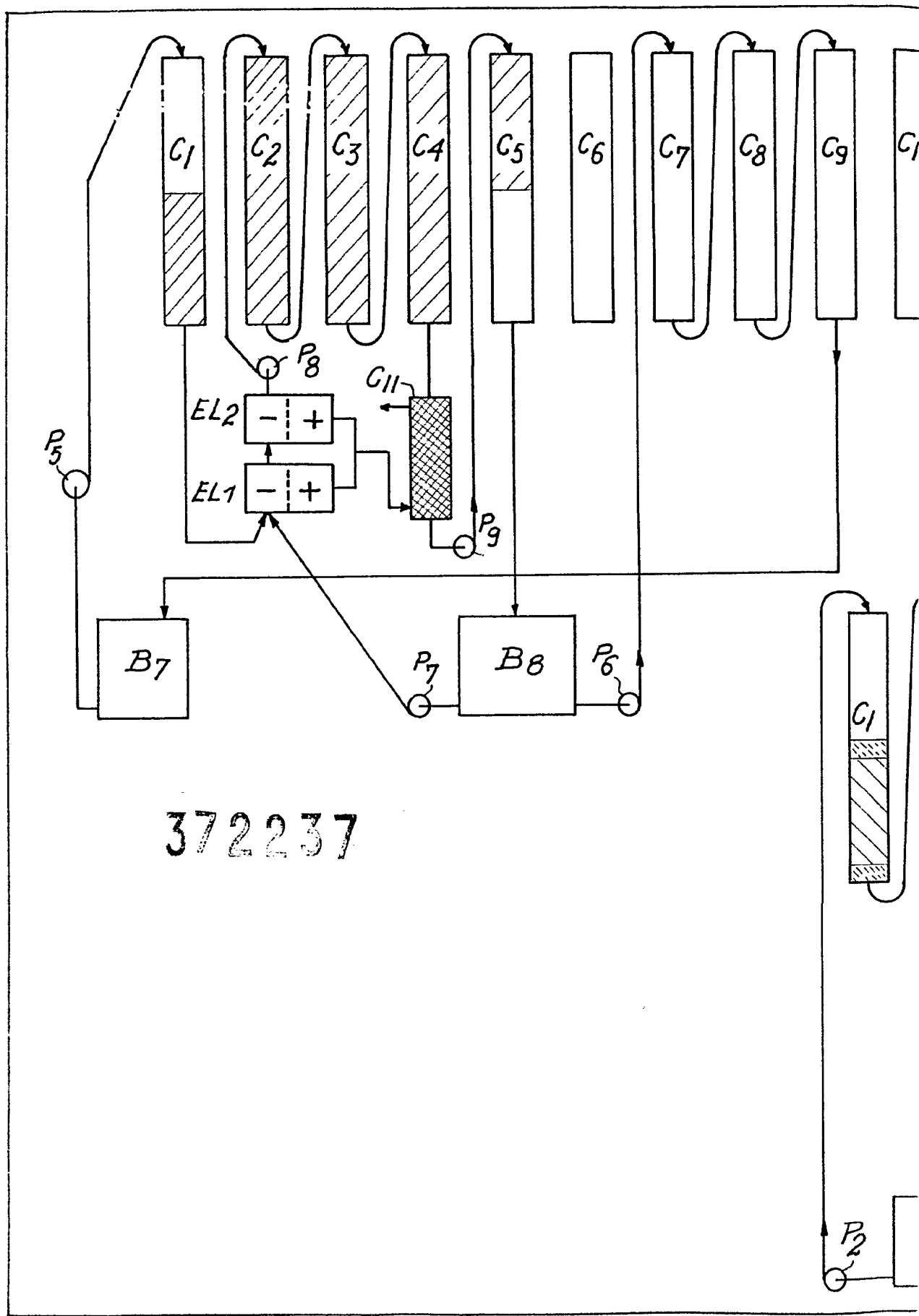


FIG.1

16 OCT. 1969

Madrid

A. GÓMEZ ARÉS, Y MODELO  
Depósito: F. Hernández Bala



372237

372237

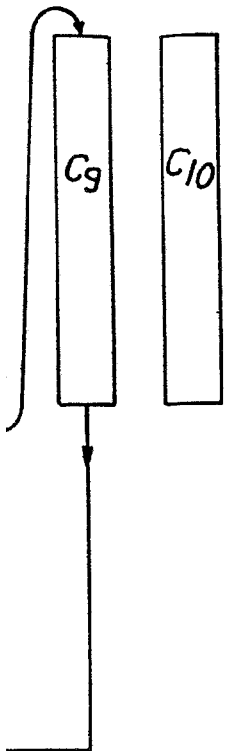
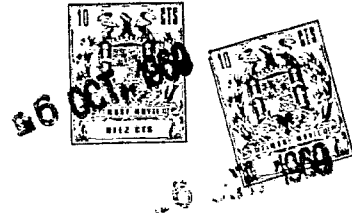


FIG.2



ESCALA  
VARIABLE

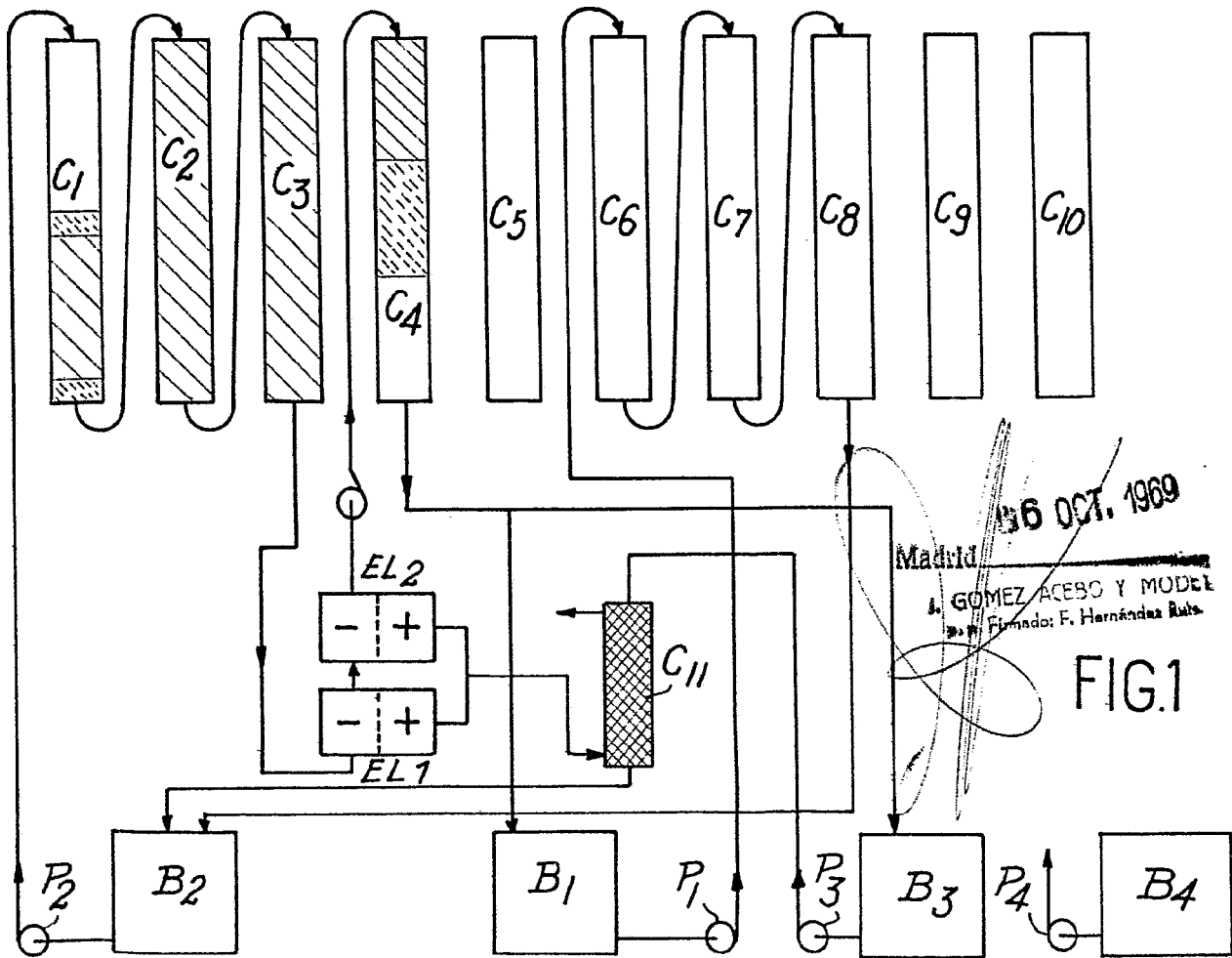


FIG.1