

A 23.689

Nº 423.689

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus
territorios y plazas de soberanía, a favor de:

Pierre DELVALLE

de nacionalidad francesa, domiciliado en 15,
Quai Gambetta, 91260-Juvisy sur Orge, Francia,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE ENRIQUECIMIENTO DE URANIO
EN UNO DE SUS ISOTOPOS"

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº 73 06881 de fecha 27 febrero
1973.

BAD ORIGINAL

Int. Cl.: BOLD, COIG

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a los procedimientos e instalaciones de intercambio isotópico por vía química, destinados a enriquecer el uranio en uno de sus isótopos. - - - - -

10. Dos procedimientos de enriquecimiento del uranio natural en isótopo 235 son actualmente utilizados industrialmente o están a punto de serlo. Se trata de la difusión gaseosa y de la centrifugación. Los dos procedimientos exigen que el uranio esté en forma de hexafluoruro, es decir en forma de un gas muy corrosivo, peligroso y difícil de manipular. Son muy complejos y la conducción del proceso es complicada. El primer procedimiento tiene además el inconveniente de un consumo de energía elevado. El segundo exige inversiones iniciales enormes y no está aún completamente dominado. - - - - -

20. Además, se conocen ya diversos procedimientos de enriquecimiento isotópico del uranio por vía química. Se ha estudiado en particular el intercambio entre iones de uranio de valencia IV y de uranio de valencia VI, generalmente en forma de ion uranilo. En particular, se ha propuesto efectuar un intercambio isotópico entre U^{+4} y UO_2^{+2} en solu

- ción acuosa homogénea (por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos nº 2.787.587) o en fases acuosa y orgánica puestas en contacto (patente de los Estados Unidos nº 2.835.687). Se ha propuesto también utilizar resinas intercambiadoras de iones que retienen selectivamente uno de los isotopos por ejemplo, se ha propuesto fijar el uranio de valencia IV sobre una resina, después oxidarlo y eluirlo. Se podrá hacer referencia a este objeto en las patentes francesas nº 1.480.129, 1.600.437, 2.146.462 y 2.546.461. -
- 5.
10. Estos procedimientos no han dado resultados suficientemente satisfactorios: en particular los factores de intercambio por etapa son pequeños. Además, la mayor parte exigen operaciones químicas complejas. - - - - -
15. Se sabe, además, que el uranio puede tomar otras valencias que las IV y VI, que han sido hasta aquí utilizadas en las tentativas de separación isotópica por vía química. SAITO ha descrito en particular unos procedimientos de preparación de soluciones ácidas de sales de uranio a la valencia III (Bull. of the Chemical Society of Japan, 1967, vol. 40, pp. 2.107-2.110). Pero los iones U^{+3} tienden espontáneamente a volver, en particular en solución, al estado de iones uránicos U^{+4} o incluso a uranio UO_2^{++} y se ha atribuido a menudo este fenómeno a la acción del aire atmosférico. - - - - -
- 20.
- 25.

Esta reoxidación no tiene en sí nada de sorprendente si se recuerda que el sistema U^{+3}/U^{+4} forma un par

5. óxido-reductor cuyo potencial normal es de $-0,63$ voltios con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Los iones U^{+3} presentan, por consiguiente, un carácter reductor tal que deberían teóricamente reducir el agua provocando la formación de hidrógeno. - - - - -

10. La invención prevé, en particular, proporcionar un procedimiento de intercambio isotópico, por vía química, mejorado con respecto a los anteriormente definidos, en particular porque da unos coeficientes de enriquecimiento por etapas elevados, que no utiliza más que materiales relativamente clásicos, de utilización fácil, que permite trabajar en fases no gaseosas, preferentemente líquidas, que el gasto de energía que implica se compara favorablemente al exigido por la mayor parte de los procedimientos conocidos y, finalmente, que puede ser realizado en instalaciones de pequeña capacidad. - - - - -

20. La invención hace uso de la constatación de que es posible formar soluciones que contienen uranio en estado de valencia III y en las cuales este estado de valencia puede ser conservado de manera metastable, incluso en medio ácido, por duraciones importantes, en particular suficientes para realizar intercambios isotópicos de manera industrial, cuando estas soluciones se mantienen al abrigo de cualquier contacto con cuerpos conductores y cuando están prácticamente exentas -aparte del uranio- de iones de otros metales que los metales alcalinos y alcalinotérreos (o de los grupos III a VIII de la clasificación periódica).

Está claro que, incluso si se hace abstracción del potencial normal del par óxido-reductor U^{+3}/U^{+4} mencionado más arriba, la especie U^{+3} no podría faltar de ver su número de oxidación elevarse por lo menos una unidad bajo la acción de los iones metálicos de carácter menos reductor contenidos en sus soluciones comunes. Estaba sin embargo perfectamente ignorado que cantidades, incluso muy pequeñas, de otros iones metálicos del tipo antes indicado, frente al contenido en iones U^{+3} de sus soluciones comunes, tenían una acción que puede ser calificada de catalítica frente a la oxidación rápida de los iones U^{+3} . - - - - -

5.

10.

Se ha constatado que es posible, para cada tipo de ion metálico de los grupos III a VIII de la clasificación periódica (distintos del uranio), determinar experimentalmente las proporciones mínimas, llamadas a continuación "proporciones catalíticas" más allá de las cuales se observa la transformación rápida de los iones U^{+3} contenidos en las soluciones consideradas, en iones U^{+4} . Estas proporciones catalíticas son muy pequeñas, particularmente del orden de ppm (partes por millón) referidas al uranio, para iones tal como el níquel, el cobre o el cobalto. - - - - -

15.

20.

Cuando, en la continuación de esta descripción, se hablará de las soluciones exentas de iones metálicos del tipo considerado, deberá entenderse que se trata de soluciones cuyas contenidos en estos iones son inferiores a las proporciones catalíticas correspondientes. - - - - -

25.

- No solamente la fase que contiene U^{+3} debe estar prácticamente exenta de ciertos iones, sino que toda la solución acuosa que contiene U^{+3} debe mantenerse fuera del contacto con paredes eléctricamente conductoras. En efecto, cuando, por ejemplo, una solución de ácido que contiene U^{+3} está en contacto con un material conductor, este último puede favorecer la reacción entre U^{+3} y H^+ (que es normalmente muy lenta en fase homogénea pura) participando en el intercambio de electrones entre los dos protagonistas de la reacción. Este proceso de carácter catalítico es más o menos rápido según la disposición relativa de las curvas de intensidad-potencial de las reacciones, $U^{+3} \longrightarrow U^{+4}$ y $H^+ \longrightarrow H_2$ sobre el material considerado. En particular, el proceso será tanto más importante cuanto más pequeña será la sobretensión del hidrógeno sobre este material. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

El procedimiento según la invención está pues caracterizado porque se pone en contacto una fase líquida que contiene un compuesto de uranio y prácticamente exenta de metales menos reductores que el U^{+3} en dicha fase (en la práctica metales de los grupos III a VIII de la clasificación periódica), en la cual el uranio se presenta en forma de iones U^{+3} , o bien con U III que proviene de un compuesto distinto, o bien con U IV al abrigo de cualquier contacto con un cuerpo sólido conductor por una parte, y con agentes aportadores de oxígeno libre o liberable por otra parte. No es necesario poner las fases, particularmen-

20.

25.

te dicha fase líquida, al abrigo del aire atmosférico, pero en la mayor parte de los casos, el procedimiento se realizará en una instalación cerrada, en particular para evitar las pérdidas de solventes por vaporización. - - - - -

5. Además, se tendrá interés general en constituir una de las fases líquidas (o la fase líquida única) por una fase acuosa. - - - - -

10. Un procedimiento según un modo particular de la invención consiste en repetir un ciclo que comprende las etapas del - - - - -

15. - intercambio isotópico a contracorriente entre una fase acuosa que contiene un donador y U^{+3} y una fase orgánica que contiene el uranio a la valencia IV en condiciones tales que los pasos de uranio a la valencia IV de la fase orgánica a la fase acuosa son muy pequeños; - - - - -

- extracción de U IV fuera de la fase orgánica en la fase acuosa previamente agotada y reducción de U^{+4} en U^{+3} ; - - - - -

20. - oxidación de U^{+3} de la fase acuosa en U^{+4} y paso del uranio así oxidado a la fase orgánica previamente agotada. - - - - -

El uranio a la valencia IV puede ser directamente extraído de la fase orgánica por la fase acuosa previamente ajustada para que el paso sea prácticamente total;

este ajuste puede, en particular, estar constituido por una disminución del contenido en dador. La extracción de U^{+3} fuera de la fase acuosa puede hacerse, después de oxidación a U^{+4} por la fase orgánica elegida para que el paso sea también prácticamente total para un contenido conveniente en dador de la fase acuosa. - - - - -

5.

La fase acuosa que contiene U^{+3} en solución debe evidentemente en este caso: - - - - -

- poder contener U^{+4} ; - - - - -

10.

- permitir la extracción del uranio a la valencia IV por la fase orgánica y para ello poder recibir un dador que será en general un dador de iones halógenos, estando el uranio entonces presente en fase acuosa en forma de halogenuro, lo que facilita mucho las operaciones de

15.

oxidación y de reducción, siendo utilizado entonces el halógeno o el hidrácido obtenidos en el momento de la reducción para efectuar la reoxidación. Se podrá en particular utilizar como dador el ion Cl^{-} y como sal de uranio en fase acuosa el UCl_3 . Otros dadores no reductores pueden, sin

20.

embargo, ser utilizados. - - - - -

En la práctica, para una cascada de reflujo total, los caudales de fase orgánica y de fase acuosa serán elegidos en función de las concentraciones de uranio de las dos fases para que los caudales de uranio en estas dos fases sean sensiblemente iguales. Las condiciones de inter-

25.

5. cambio y particularmente el contenido en dador de la fase acuosa se elegirán para que menos de 5% del uranio a la valencia IV pase de la fase orgánica a la fase acuosa. No habrá prácticamente paso de uranio a la valencia III de la fase acuosa a la fase orgánica en la casi totalidad de los casos, dado que existen muy pocos complejantes del uranio a la valencia III. -----

10. La fase acuosa no puede contener UCl_4 en solución más que si la misma presenta un mínimo de ácidos (que depende de la concentración en iones U^{+4}), a falta de la cual el uranio precipita en estado de hidróxido. En la práctica, sin embargo, será a menudo posible volver a extraer UCl_4 fuera de la fase orgánica con el agua que se acidula absorbiendo el ácido contenido de la fase orgánica. -----

20. Como ha sido indicado más arriba, la fase acuosa debe contener un dador cuando tienen lugar contactos con la fase orgánica. Si se supone, para simplificar, que este dador está constituido por Cl^- , es preciso pues tener en la fase que contiene U^{+3} una concentración importante de ácido clorhídrico o de cloruro. Pero en este último caso no se puede utilizar cualquier cloruro. Es preciso proscribir cualquier catión: -----

25. * que forme parte de un par Redox cuyo potencial normal es superior al del sistema U^{+3}/U^{+4} , si reacciona con una velocidad notable, siendo de respetar esta condición

en fase homogénea, - - - - -

- 5. - que tenga las características anteriores, si el segundo protagonista del par es un metal. Este metal será entonces reducido por el uranio y generalmente atacado de nuevo por el ácido. Deberá hacerse en un proceso de carácter catalítico que conducirá a una oxidación rápida del U^{+3} , incluso si el ion responsable del proceso está presente en muy pequeña cantidad. Es particularmente el caso de los iones del níquel, del cobre o del cobalto, cuyo contenido debe de ser mantenido inferior a ppm (parte por millón) referido al uranio. - - - - -
- 10.

- 15. No solamente la fase que contiene U^{+3} debe estar prácticamente exenta de ciertos iones, sino que toda la solución acuosa que contiene U^{+3} debe mantenerse fuera del contacto con paredes eléctricamente conductoras. En efecto, cuando por ejemplo una solución de ácido que contiene U^{+3} está en contacto con un material conductor, este último puede favorecer la reacción entre U^{+3} y H^+ (que es normalmente muy lenta en fase homogénea pura) participando en el intercambio de electrones entre los dos protagonistas de la reacción. Este proceso de carácter catalítico es más o menos rápido según la disposición relativa de las curvas intensidad-potencial de las reacciones, $U^{+3} \longrightarrow U^{+4}$ y $H^+ \longrightarrow H_2$ sobre el material considerado. En particular,
- 20.
- 25. el proceso será tanto más importante cuanto más pequeña será la sobretensión del hidrógeno sobre este material. - -

En resumen, es preciso evitar a la solución acuosa el contacto con materiales conductores, salvo en casos muy particulares (cátodo para reducción electroquímica mantenida bajo tensión) así como la presencia de iones que podrían catalizar su descomposición, en particular los que tienen un potencial de óxido-reducción comparable a la del níquel, del cobre y del cobalto, en contenidos incluso muy bajos. Los únicos cationes tolerables son los que no puedan ser reducidos por el U^{+3} , tales como los iones de metales alcalinos o alcalinotérreos. Los dadores clorados que convienen, siendo del HCl, son los cloruros alcalinos o alcalinotérreos suficientemente solubles (tales como el LiCl o $CaCl_2$). - - - - -

La puesta en contacto de las valencias III y IV puede efectuarse por procedimientos extremadamente diversos. Las fases que contienen el uranio a las dos valencias pueden ser miscibles, parcialmente miscibles o no miscibles. Una de las fases (o la fase en caso de intercambio homogéneo) será líquida. La otra fase podrá ser líquida o sólida, siendo este último caso aquél en que se utilizan resinas de iones. - - - - -

La fase líquida, o cada una de las fases líquidas, podrá ser acuosa, orgánica o mixta, conteniendo el uranio en forma de iones o en estado de complejo (siendo en este caso, a menudo, el de una fase orgánica). Se conocen solventes del uranio IV que pueden cumplir esta función. - -

5. Por fase acuosa, se entenderá una solución acuosa de una sal mineral u orgánica de uranio en estado disociado. La fase acuosa que contiene U^{+3} será, en general, una solución de un hidrócido cuyo ion halógeno desempeñará una función de dador. De todas maneras, solamente son evidentemente utilizables ácidos no oxidantes. Prácticamente, se utilizará en general una solución clorhídrica, siendo el HCl el menos costoso de los ácidos fuertes, aunque los otros hidrócidos y, en una medida menor, los ácidos fuertes no oxidantes puedan preverse. - - - - -

10.

15. Por fase orgánica, se entenderá una solución en un solvente orgánico (o mezcla de dichos solventes) de una sal o complejo de uranio a la valencia III ó IV, con eventualmente adición de un diluyente, en particular cuando se desea modificar la viscosidad, la densidad y/o la tensión superficial de la fase orgánica y actuar sobre diversos parámetros, tales como los tiempos de decantación. Pueden utilizarse muy numerosos solventes orgánicos líquidos, y el práctico no tendrá ninguna dificultad en seleccionar un solvente apropiado, dado que se tratará en general de aquellos cuyas propiedades son bien conocidas debido a su utilización en el tratamiento de los combustibles nucleares irradiados. Estos solventes orgánicos serán, por regla general, elegidos de la lista siguiente, en función de la sal de uranio elegida; a menudo será necesario adicionar al mismo un diluyente que podrá escogerse entre los hidrocarburos alifáticos o aromáticos y sus derivados (tales como

20.

25.

no benceno, tolueno, dodecano, queroseno, xileno ...) li-
quidos a la temperatura ambiente. Los solventes pueden par-
ticularmente ser compuestos orgánicos que pertenezcan a
las familias siguientes, pero que no contengan impurezas
oxidantes, elegidos por tener una capacidad de intercambio
elevada y una buena resistencia a la hidrólisis y permitir
una decantación fácil: - - - - -

5.

- alcoholes; - - - - -

10.

- intercambiadores aniónicos tales como el clori-
do de tricaprilmetilammonio (vendido bajo la marca "Aliquat
336" por la General Mills, Kenilworth, Illinois), - - - - -

15.

- compuestos organofosforados neutros, que lle-
ven la función P=O que da, con las sales de uranio, comple-
jos que comprenden generalmente varios enlaces para una ep-
lécula de uranio. Se distinguen varias familias: - - - - -

20.

- los fosfatos del tipo $(RO)_3 P(O)$ ó $ROH^1OR^2OP(O)$
siendo los radicales R, R¹ y R² cadenas carbonadas alifáti-
cas o aromáticas lineales o ramificadas; en general, dos
no contienen más de 8 átomos de carbono y el tercero puede
ir hasta 12 (siendo el número sin embargo, en la mayor par-
te de los casos, como máximo 6 para cada uno), por ejem-
plos: tributilfosfato TBP, triisobutilfosfato TIBP, tripro-
pilfosfato (TTP), trietil 12 butilfosfato (TEBP), tri 2 na-
tilbutilfosfato (TENBP), tri 2 etilbutilfosfato (T2EBP),

25.

tri 2 metilamilfosfato (T2MAP), tributoxietilfosfato (TEBP);

5. - los óxidos de fosfinas $HR^1R^2P(O)$ en los cuales los radicales son de la misma familia que anteriormente; entre los óxidos de fosfina, se puede señalar una familia particular una de cuyas cadenas lleva la función éter óxido y cuya fórmula general es $RO(CH_2)_n-P(O)R^1R^2$; R , R^1 y R^2 son unos radicales como los anteriores y n es un número entero por lo menos igual a 1; óxido de trioctilfosfina (TOPO), óxido de tributilfosfina (TBP), óxido de di-*N*-propilmetoxioctilfosfina, óxido de tri-*N*-butiletil-2-metoxi-
10. -isobutilfosfina, óxido de di-isobutilmetoxiaetilfosfina, óxido de triamilfosfina (que tiene sin embargo el inconveniente de ser soluble en el agua), óxido de trietilfosfina; - - - - -

15. - los fosfonatos de fórmula $RO^1OR^2P(O)$ que constituyen compuestos intermedios teniendo R , R^1 y R^2 las definiciones ya indicadas, tales como: dibutilbutilfosfonato (DBBP), di-isobutilfosfonato, di-*o*-etilfosfonato, di-isobutilbutilfosfonato, dibutil-isobutilfosfonato, di-*o*-amilfosfonato, di-isopropilbutilfosfonato, di-isobutilhexilfosfonato, di-isobutilisocamilfosfonato, di-isobutilfosfonato, di-isobutiletihexilfosfonato y di-isobutilmetoxilaurilfosfonato; pudiendo estos fosfonatos ser diluidos por ejemplo con dodecano y/o xileno; - - - - -

20. - los fosfinatos de fórmula $RO^1R^2P(O)$ que son también compuestos intermedios entre los fosfatos y los óxidos de fosfina, teniendo R , R^1 y R^2 siempre el mismo sentido; entre los fosfinatos se pueden citar: el di-isobu

5. tilfosfinato (utilizado diluido en tolueno), el dihexilhe-
xilfosfinato (utilizado diluido en queroseno R), el dibu-
tilisobutilfosfinato (utilizado diluido en tolueno), el di-
isobutilfosfinato (utilizado diluido en tolueno), el dihe-
xilisobutilfosfinato (utilizado diluido en queroseno R),
el dioctilisobutilfosfinato (utilizado diluido en queroseno
R). - - - - -

10. Actualmente, los fosfatos y los fosfonatos pare-
cen ser los solventes que dan los resultados mejores si se
toman en cuenta diversos factores que intervienen (veloci-
dad de extracción, facilidad de separación, etc.). - - - -

 Cuando se trabaja por intercambio líquido-líquido
entre dos fases, es preciso evidentemente escogerlas la
una en función de la otra. - - - - -

15. Por fase orgánica sólida, se entiende cualquier
intercambiador de iones orgánico que haya fijado compuestos
iónicos del uranio, tal como resina intercambiadora de iones.
Se sabe que se conocen resinas catiónicas fuertes (resinas
poliestirensulfónicas en particular), catiónicas dé-
biles complejantes o quelatantes (en particular resinas
que llevan grupos carboxílicos, fosfato, aminodiacético),
aniónicas fuertes (en particular amonio cuaternario), anió-
nicas medianas o débiles (en particular aminas diversas).
Se entenderá también eventualmente un compuesto mineral u
orgánico depositado o absorbido sobre un soporte orgánico
sólido (poliestireno, PTFE o Kel F por ejemplo) o un com-
- 20.
- 25.

puesto orgánico sólido utilizado solo. - - - - -

5. El intercambio isotópico según el procedimiento de la invención puede tener lugar entre dos compuestos diferentes de uranio III o entre compuestos de uranio III y uranio IV; es esta última solución la que es más interesante. - - - - -

10. El intercambio isotópico según el procedimiento de la invención puede tener lugar o bien en un sistema líquido monofásico, es decir que los compuestos de uranio son puestos en contacto en una fase homogénea, o bien en un sistema bifásico, es decir que los compuestos de uranio están en dos fases diferentes, como un líquido y un sólido o dos fases líquidas no miscibles. Pero cuando el intercambio isotópico es realizado en un sistema monofásico, es necesario separar, después del enriquecimiento, o bien el compuesto empobrecido, o bien el compuesto enriquecido creando un sistema bifásico, lo que complica el procedimiento y le hace económicamente menos ventajoso. - - - - -

15.

20. Entre los modos de realización de la invención, el intercambio en fase líquida parece particularmente interesante, en particular porque es posible obtener y mantener la pureza necesaria sin dificultades excesivas. Entre estos procedimientos, los que parecen más ventajosos en el momento actual utilizan el intercambio entre una fase acuosa que contiene U III y una fase orgánica que contiene U IV. El U III estará, en general, en forma de una sal di-

25.

ocasionada en solución. La sal será, por ejemplo, UCl_3 en una solución acuosa de HCl que desempeña la función de dador.-

9. La concentración de uranio de las fases acuosa y orgánica de las soluciones está ajustada en función de los componentes de uranio utilizados, de sus límites de cristalización, de la temperatura, del límite de obstrucción del contactor elegido. Dicha concentración se elegirá tan elevada como sea posible para reducir el volumen de la instalación, pero debe, como se ha indicado más arriba - - - -

10. - limitar los pasos del uranio de la valencia IV de la fase orgánica a la fase acuosa en el curso de los contactos, siendo el paso del uranio de la valencia III de la fase orgánica negligible con los solventes usuales; - -

15. - permitir la reextracción prácticamente total mediante ajustes simples (eliminación del dador por ejemplo). - - - - -

En la práctica, se utilizan en general para el intercambio; - - - - -

20. - una solución acuosa de 0,1-2,5 N/l de U III; con UCl_3 en solución clorhídrica, se limitará preferentemente a 2 N/l; una concentración de 1,5 N/l da buenos resultados; - - - - -

- una fase orgánica de 0,1-1 N/l de U IV. Con UCl_4 , se podrá prácticamente llegar a 0,5 N/l a la tempera

tura ambiente, utilizando los complejantes mencionados más arriba. Los contenidos próximos a 1 E/l exigen en general trabajar a temperaturas superiores al ambiente, disminuyendo la proporción de diluyente. - - - - -

5. Un dispositivo o instalación de intercambio isotópico para enriquecer uranio en uno de sus isótopos, según otro aspecto de la invención, comprende - - - - -

- una batería de intercambio constituida por una pluralidad de etapas que comprenden, cada una, un contactor entre dos fases que contienen la urania U III, la otra U IV, y unos medios para hacer circular una de las fases a contracorriente de la otra, en la batería; - - - - -

19. - un circuito de reflujo oxidante que comprende unos medios de extracción sensiblemente completa de U III a partir de la fase que lo contiene por el extremo de la batería por donde sale esta fase, de oxidación de U III en U IV y de transferencia del uranio oxidado a la otra fase por introducción en el mismo extremo de la batería; - - -

20. - un circuito de reflujo reductor que comprende unos medios de extracción sensiblemente completa de U IV a partir de la fase que lo contiene en el otro extremo de la batería, de reducción sensiblemente completa de U IV en U III y de transferencia del uranio reducido en la otra fase por introducción en dicho otro extremo, siendo el conjunto de las superficies en contacto con U III eléctrica-

25.

mente aislantes. - - - - -

5. Los medios de reducción de U IV en U III están ventajosamente provistos para capturar los iones moleculares así la pureza necesaria se mantiene a condición de que el contenido en estos iones de las aportaciones de solución de uranio a enriquecer sea inferior al ppm y que el reflujos sea casi total, es decir la cascada casi cuadrada. - - - -

10. El uranio puede ser llevado a la cascada a la valencia III ó IV; pero en la mayor parte de los casos, la carga inicial de la cascada impondrá disponer de compuestos particulares de U III y U IV. - - - - -

15. Numerosos procedimientos de preparación de compuestos de uranio a la valencia IV son ya bien conocidos; se puede citar la reducción electrolítica de sales de uranio, la reducción química de estas sales con un reductor apropiado no permitiendo obtener U^{+3} (hidrógeno u aluminio craqueado sin impurezas), el ataque directo de un óxido de uranio (UO_2 por el tetracloruro de carbono hacia $600^{\circ}C$) o del uranio metal por un ácido, y después filtrado. - - - -

20. El uranio III puede obtenerse a partir del uranio IV o de sus compuestos por los procedimientos que serán descritos a continuación a propósito de los reflujos reductores. Se pueda utilizar particularmente la reducción del uranio IV por vía electrolítica, por vía química (particularmente por el zinc o su amalgama); se pueda también ata-

25.

car por un ácido el uranio metal en condiciones precisas, o disolver UCl_3 (u otras sales de U a la valencia III, obtenidas por vía seca). - - - - -

5. Es preciso finalmente destacar que la reducción por el zinc de una solución de una sal de uranilo con una acidez apropiada (clorhídrico 5N por ejemplo) permite obtener una mezcla equimolecular de uranio III y IV que es preciso entonces proteger contra la oxidación. En este caso, un intercambio isotópico, en sistema monofásico, se produce al mismo tiempo que la formación de los dos compuestos.

10. Finalmente, diversos ejemplos de aparatos utilizables en las instalaciones serán descritos a propósito de los diversos modos de realización previstos a continuación. Es sin embargo importante destacar, que las velocidades de intercambio isotópico son muy elevadas y que, en consecuencia, los tiempos de contacto deben escogerse tan cortos como sea posible, para reducir el volumen de las soluciones, sobre todo en las etapas o las cascadas donde el uranio está muy enriquecido. Esta condición se traducirá, en el caso del intercambio líquido-líquido, en una ventaja para los aparatos de contacto con tiempos de tránsito corto. Se puede destacar a título indicativo que los mezcladores-decantadores corrientes no permiten descender mucho por debajo de 40 sec. y las columnas pulsadas raramente por debajo de 30 sec., lo que conduce a preferir otros aparatos tales como conjuntos mezcladores-decantadores centrifugos, desgraciadamente más costosos. - - - - -

15.

20.

25.

Diversos modos de realización de la invención se dan ahora dados a título de ejemplos no limitativos. La descripción se refiere a los planos que la acompañan, en los cuales: - - - - -

5. - la figura 1 muestra, a modo de explicación, el esquema general de una cascada de enriquecimiento isotópico, que utiliza un procedimiento que puede ser el de la invención; - - - - -

10. - la figura 2 representa un esquema de instalación de intercambio isotópico entre compuestos de uranio III en dos fases líquidas diferentes (acuosa y orgánica); -

- la figura 3 representa un esquema de instalación de intercambio isotópico líquido-líquido irreversible entre compuestos de uranio III y de uranio IV; - - - - -

15. - la figura 4 es un esquema de instalación de intercambio isotópico líquido-líquido reversible entre compuestos de uranio III y compuestos de uranio IV en fases diferentes; - - - - -

20. - las figuras 5 a 9 son esquemas parciales de instalaciones que constituyen variantes de la instalación de la figura 4; - - - - -

- la figura 10 es un esquema de flujo en una batería; - - - - -

- la figura 11 es un esquema de intercambio isotópico líquido-sólido entre compuestos de uranio III y de uranio IV. - - - - -

5. Para mayor claridad, se describirá ahora la aplicación del esquema clásico de una cascada para la realización de la invención, antes de describir ésta en detalle.-

10. La figura 1 muestra los principales elementos constitutivos de una cascada clásica. Se exponerá ahora esta cascada destinada al enriquecimiento isotópico de uranio natural en isótopo 235 por el procedimiento según la invención de intercambio entre una fase acuosa que contiene U III y una fase orgánica que contiene U IV. - - - - -

15. La batería de intercambio 11 de la cascada comprende p etapas idénticas que serán designadas 1, ... n , ... p . En la etapa p por ejemplo, la fase acuosa 1 que contiene U^{+3} , que proviene de la etapa $p+1$, es mezclada a la fase orgánica que contiene U^{+4} , que viene de la etapa $p-1$; después de separación, las fases acuosa y orgánica salen respectivamente por 3 y 4. La fase que contiene U IV se enriquece en isótopo ligero 235 U. Si β es el coeficiente de enriquecimiento por etapa y si R_n es la relación de las riquezas 235 U/238 U (supuestas iguales en las entradas 1 y 2), la fase orgánica a la salida tiene la riqueza $R_n \cdot \beta$ en 235 U. - - - - -

25. La figura 1 muestra también esquemáticamente el

5. reflujo "rico" 7 donde el U IV, enriquecido en 235 U, es reducido al estado de U III y reintroducido en la etapa p en fase acuosa, y el reflujo "empobrecido" 8 que cumple las funciones inversas de oxidación, de paso fase acuosa-fase orgánica y de reintroducción en la etapa i. - - - -

10. Los cálculos clásicos de una cascada de enriquecimiento muestran que es interesante ajustar en cada piso los caudales que suben (de 1 a p) y que descienden de manera que se eviten las nuevas mezclas isotópicas, es decir en llevar el uranio que llega a 2 a la misma riqueza isotópica que el uranio que llega a 1; esta condición no es económicamente realizable, aunque conviene aproximar al máximo este perfil ideal realizando unos reflujos parciales entre un número limitado de subcascadas llamadas "cuadradas", tales como las de la figura 1, con un caudal muy pequeño de aportación en H y un caudal muy pequeño correspondiente de extracción de uranio enriquecido en E y empobrecido en D.-

20. La figura 2 muestra una cascada que comprende una batería de intercambio, donde en lugar del intercambio entre U III y U IV, se utiliza el intercambio entre una fase líquida inorgánica de uranio III y una fase orgánica de uranio III. El empleo de aquellos de los solventes orgánicos mencionados más arriba que no pueden complejar al U III está evidentemente excluido en este caso. La batería de intercambio 11 puede tener una constitución análoga a la descrita en la figura 1, pero los reflujos son de tipo diferente. - - - - -

25.

Las fases son por ejemplo las siguientes: - - -

5. Fase orgánica: Uranio en forma de complejo en un solvente orgánico diluido, susceptible de poner el uranio III en forma de un complejo, tal como fosfonato. A temperatura ambiente, un diluyente inerte alifático u aromático, como por ejemplo el dodecano, el queroseno, o el xileno, es adicionado al solvente. Se puede, en particular, utilizar una fase orgánica O constituida por: - - - - -

10. O { Fosfonato = 50% (por ejemplo dibutilbutilfosfonato DBBP)
 { Xileno = 50%
 { U III = 0,005 N

15. Fase acuosa: Uranio con pequeña concentración en fase acuosa. A esta fase debe imperativamente ser adicionado un dador potente destinado a mantener el complejo de uranio en la fase orgánica. Si el uranio está en forma de UCl_3 , el dador puede ser Cl^- de fuerte concentración en forma de HCl y/o de cloruro alcalino o alcalinotérreo. Se puede en particular utilizar como fase acuosa A: - - - - -

20. A (U^{+3} : 0,2 N en forma de UCl_3
 (HCl : 5 a 8 N, ventajosamente 7 N.

La fase acuosa penetra en la batería de intercambio 11 por 12. En la cuba 13, la acidez de esta fase acuosa ha sido elevada de 0,5 a 7 N gracias al ácido clorhídrico.

co que viene del separador 14 por 15. - - - - -

Después del intercambio isotópico, esta fase acuosa va de la batería de intercambio 11 a un extractor 17 por un conducto 16. En este extractor, la fase acuosa A es puesta en contacto con UDEE agotado al 50% en xileno. El uranio III pasa entonces totalmente de la fase acuosa a la fase orgánica. La fase acuosa agotada en uranio va seguidamente al separador 14. Este separador 14 extrae el ácido clorhídrico en 15 y restituye una fase acuosa cuya normalidad HCl es pasada de 7 N a 0,5 N. El ácido clorhídrico es enviado a 13 por 15 mientras que la fase acuosa 0,5 N, agotada de uranio, es enviada por 18 hacia un reactor 19 donde es puesta en contacto con la fase orgánica O que proviene de la batería de intercambio 11. La totalidad del uranio III pasa de la fase orgánica a la fase acuosa, no conteniendo ésta prácticamente dador. La fase acuosa cargada A penetra seguidamente por 21 en un aparato 20, donde el uranio, del que una parte ha podido ser oxidada, es llevado de nuevo en totalidad a la valencia III. Finalmente, la fase acuosa es llevada por 22 a la cuba 13 que introduce HCl que desempeña la función de dador. - - -

La fase orgánica O, después de intercambio isotópico en la batería de intercambio 11, es dirigida por 23 hacia el extractor 19 donde el uranio es extraído por la fase acuosa. La fase orgánica agotada que sale de 19 por 24 va al extractor 17 donde el uranio contenido en la fase acuosa pasa a la fase orgánica virgen, debido a la presen-

5. cia del dador en la fase acuosa. Finalmente, la fase orgánica cargada de uranio entra en 11 por 25. La alimentación con uranio natural se efectúa a muy bajo caudal por B, la extracción del uranio empobrecido por D y la extracción del uranio enriquecido por E. - - - - -

Los componentes de la batería pueden tener la constitución que será descrita más adelante a propósito de las figuras 3 y 4. - - - - -

10. Se describirán ahora, de forma más detallada, unas baterías de intercambio entre U III y U IV según el esquema de la figura 1. - - - - -

15. El intercambio isotópico líquido-líquido entre compuestos de U III y compuestos de U IV en fase líquida puede efectuarse bajo numerosas formas, y dos de entre ellas serán descritas sucesivamente. - - - - -

- el intercambio en fase acuosa homogénea con extracción de U IV por una fase orgánica; - - - - -

20. - el intercambio entre fase acuosa que contiene U III y fase orgánica que contiene U IV, dando lugar esta solución a un menor consumo de energía y a una instalación más simple que la primera y siendo preferible en general. -

Estos dos modos serán sucesivamente descritos con referencia a unos ejemplos. En todos los casos, la fase que contiene U IV se enriquece en isótopo ligero (^{235}U en el

caso de enriquecimiento del uranio natural). - - - - -

5. La figura 3 muestra esquemáticamente tres etapas intermedias (de fila $p-1$, p y $p+1$) de una cascada que utiliza el intercambio en fase acuosa homogénea, así como las dos etapas terminales 1 y p y los reflujos. El número p de etapas está elegido igual al número de platos teóricos para obtener el enriquecimiento deseado. Los reflujos pobre (es decir empobrecido en ^{235}U) y rico están constituidos por unos aparatos que permiten hacer pasar el uranio contenido respectivamente en las fases que contienen U III y U IV y que sale por un extremo de la cascada a la otra valencia antes de la reintroducción en el mismo extremo de la batería por la otra fase. - - - - -

10.

15. Las etapas son todas idénticas. La etapa p por ejemplo comprende una instalación 29 en la cual se efectúa la mezcla de las fases acuosa al objeto del intercambio, después la extracción por la fase orgánica. - - - - -

20. La instalación 29 es por ejemplo una columna pulsera, un mezclador-decantador (que tiene el inconveniente de no permitir descender por debajo de un tiempo de contacto de 40 segundos aproximadamente en el estado actual de la técnica), o mejor un conjunto mezclador estático-separador centrífugo. Estos aparatos no deberán presentar ninguna superficie, en contacto con las fases de intercambio, eléctricamente conductora y no introducir iones molestos. Por ello

25. se pueden utilizar, o bien aparatos de materiales plásticos,

o bien aparatos con superficie revestida de aislante. - - -

5. La instalación 29 de la etapa n recibe, por 45, la fase acuosa cargada de U III que proviene de la etapa siguiente n+1 y, por 41, la fase acuosa cargada de U IV de la etapa precedente n-1. La fase acuosa cargada de U III y empobrecida en 235 U sale de la etapa por 37 para ir hacia la etapa n-1 después de tratamiento, - - - - -

10. En la instalación 29, el U IV es extraído totalmente por una fase orgánica que circula a contracorriente y que entra por 34 y sale por 30. - - - - -

Se puede utilizar en particular: - - - - -

15. - como fase de entrada cargada de U III, una solución acuosa de hidróxido (clorhídrico en general) 5 N aproximadamente, cuyo contenido en U III puede ir de 0,1 a 2 g/l; - - - - -

- como fase de entrada cargada de U IV, una solución acuosa del mismo hidróxido (clorhídrico en general) 5 N aproximadamente, cuyo contenido en U IV puede ir de 0,1 a 2 g/l; - - - - -

20. - como fase orgánica de extracción de U IV, susceptible de extraer totalmente el U IV de la fase acuosa que presenta los contenidos en hidróxido (constituido por HCl) indicados más arriba, diversos solventes, tales como: - - -

- el óxido de trioctilfosfina (TOPO), diluido en un diluyente orgánico aromático como el xileno, a razón de 10% de óxido de trioctilfosfina en peso, si se trabaja a temperatura ambiente, - - - - -

5. - el óxido de triheptilfosfina ó THpPO, - - - - -

- el óxido de trihexilfosfina ó THxPO, - - - - -

siendo estos solventes igualmente diluidos. - - - - -

En la instalación 29 están asociados: - - - - -

10. - un conjunto de ajuste de la acidez de la solución acuosa de U III, antes del envío a la etapa precedente, - - - - -

- un conjunto de reextracción de U IV, fuera de la fase orgánica, por una fase acuosa y de ajuste de ésta antes del envío a la etapa $g + 1$. - - - - -

15. El primer conjunto comprende un concentrador de ácido clorhídrico 33, que puede utilizar la electrolisis, la difusión o la evaporación (con adición de una sal para liberarse de la existencia de un azeótropo $H_2O - HCl$ al 20% de HCl a presión atmosférica). Esta solución será en general la más ventajosa. El concentrador podrá ser de uno de los tipos bien conocidos para la preparación de HCl concentrado, tales como los descritos en las patentes US 2.357.095 (Evans y otros) y GB nº 669.671 (Winyfoot Corp.) o en el ap
20.

título de M.J. Peham "El carbono y el ácido clorhídrico" (Chimie et Industrie, Vol. 105, nº 23, nov. 1972, pp. 1683-1687), pero provisto para evitar la aportación de iones oxidantes y el contacto con cualquier superficie conductora (lo que implica órganos de vidrio). - - - - -

9.

Del concentrador 33 alimentado con solución acuosa clorhídrica 4-9 N que llega por 37 salen: - - - - -

- por 32, una solución acuosa agotada de uranio, muy poco ácida (menos de 0,5 N) para poder extraer U IV de una fase orgánica; la extracción puede hacerse incluso en agua habiendo retenido el TOPO suficiente ácido para evitar la precipitación de U IV; - - - - -

10.

- por 38, el ácido concentrado, en general en forma gaseosa, - - - - -

15.

- por 42, una solución acuosa que contiene la totalidad de U III (empobrecido en 235 U) que va a la etapa $\underline{E} = f$. - - - - -

20.

El segundo conjunto comprende un reextractor 31 (que puede ser muy similar a la instalación 29) en el cual el U IV es extraído en totalidad por la fase acuosa muy poco ácida que proviene, por 32, del concentrador 33. La solución acuosa cargada de U IV va por 35 al piso $g+1$ donde será acidulada de nuevo antes de la introducción en la instalación de intercambio de la etapa. - - - - -

5. En cada etapa (g por ejemplo), la solución acuosa que proviene, por 40, del reextractor del piso precedente, ($g - 1$ por ejemplo) es acidulada antes de su introducción en la instalación 29; esta operación se efectúa en un acidulador por mezcla 39 alimentado con ácido clorhídrico por el concentrador 33, por medio de 38. - - - - -

10. El uranio U IV enriquecido en 235 U que sale en fase acuosa concentrada, muy débilmente ácida, del reextractor de la etapa g es reducido al estado de U III y reintroducido en la etapa g por un reflujo reductor. Este reflujo reductor comprende una instalación 46, alimentada por 47 después de la reextracción de la etapa g , que lleva de nuevo el U IV al estado U III. Puede ser muy similar al que se ha descrito más adelante con referencia a la figura 4 y es suficiente aquí notar que esta instalación 46 puede ser -

15.

- un reactor en el cual U IV es reducido a U III en fase acuosa por un producto sólido reductor tal como el zinc metálico o una amalgama de zinc, debiendo entonces seguirse una recuperación de zinc. - - - - -

20. - una caba de electrolisis con diafragma en la cual el uranio es reducido por vía electroquímica. La caba puede ser del tipo utilizado para la fabricación del cloro, pero con paredes no metálicas o revestidas de aislante (salvo los electrodos) y un diafragma poroso de vidrio fritado,

25. PVC, PTFE, o membrana intercambiadora de iones, que aísla el compartimento catódico. - - - - -

5. El cátodo puede, en particular, ser de un metal o aleación cuya sobretensión de hidrógeno es suficiente, tal como el mercurio o una amalgama, de Pb por ejemplo. El ánodo puede ser de grafito. Se puede también prever de Pb, Cd, Sn. - - - - -

10. La solución en el compartimiento catódico es llevada entre 1 y 2 N por aportación de HCl desde el concentrador 52 de la etapa 1 para mejorar el rendimiento Faraday. El cloro que se libera en el ánodo es fraccionado: una parte es recombinada con el hidrógeno formado en el cátodo; el resto es utilizado en el reflujo oxidante, como se verá más adelante. En la práctica, no se sobrepasará de $0,25 \text{ A/cm}^2$ en el curso de la electrólisis. - - - - -

15. La solución acuosa de U III extraída por 48 en la instalación 46 alimenta el último piso n de la cascada, después de haber sido acidulada por un caudal de HCl que proviene, por 51, del concentrador 52 de la etapa 1. - - - - -

20. El reflujo reductor, cuando se utiliza un cátodo de mercurio, tiene igualmente la función de eliminación de los cationes molestos (tales como Ni, Cu, ...) y permite mantener su contenido a un valor muy pequeño (inferior al ppm) que es necesario: estos cationes son amalgamados y retenidos a continuación por un circuito anexo de purificación del mercurio. - - - - -

25. El reflujo oxidante está previsto, por el contra-

rio, para oxidar de U III a U IV el uranio que sale por 53 del concentrador 52 de la primera etapa en fase acuosa concentrada poco ácida y reintroducirlo, por 54, en la instalación 29, de esta primera etapa. - - - - -

5. Este reflujo comprende un reactor 50 en el cual el U III es llevado de nuevo a U IV, por ejemplo por una de las operaciones siguientes: - - - - -

- electrólisis; - - - - -

10. - barboteo de un gas oxidante (Cl_2 por ejemplo, que proviene por 49 de la cuba 46 como se ha indicado en la figura 3); - - - - -

Las condiciones operatorias deben evidentemente elegirse para evitar llevar el uranio a la valencia VI. - -

15. En el caso de los reflujos indicados en la figura 4, se tiene una doble interacción entre los reflujos: - - -

- el cloro que sirve para el reflujo oxidante y que proviene, por 49, del compartimento anódico del electrolizador 46 utilizado para el reflujo reductor; - - - - -

20. - el ácido que proviene del desacidulador 32 en la etapa 1 (que corresponde al reflujo oxidante) es utilizado antes y después de la electrólisis en 46 para permitir una buena electrólisis y ajustar la acidez de la solución saliente. - - - - -

En la tabla siguiente reune los resultados de un cierto número de ensayos en ampollas para los cuales las sales de uranio eran cloruros UCl_4 y UCl_3 a 0,2 M en medio HCl de 4 a 9 N. - - - - -

nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Medio HCl, N	7	7	7	7	5	4	5	5	5
Agente de extracción	TOPO	TOPO	TOPO	TOPO	TOPO	TOPO	TOPO	TOPO	TOPO
Duración	3 m	5 m	5 m	10 s	30 s	30 s	1 m	3 m	7 m
$d=1 \times 10^4$	38	40	40	38	39	38	37	36	35
Diluyente	Tol	Tol	Tol	Tol	Tol	Tol	Tol	Tol	Tol
Temperatura	Amb	-20° -25°	-20° -25°	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb

nº	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Medio HCl, N	5	7	7	9	5	6	5	5	5
Agente de extracción	TOPO	TOPO	EH	TBPO	EH	EH	JH	TH _p PO	TH _x PO
Duración	15 m	2 m	1 m	4 m	1 m	1 m	1 m	1 m	1 m
$d=1 \times 10^4$	32	37	39	35	35	40	41	36	37
Diluyente	Tol	Tol	Ker	Tol	Ker	Ker	Ker	Tol	Tol
Temperatura	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb	Amb

5. donde: EH= ácido di-2-etilhexilfosfórico ácido o D2EHPA
 Tol= tolueno
 Ker= queroseno
 Amb= ambiente.

Los resultados que figuran en esta tabla muestran
 10. que resultados particularmente satisfactorios se obtienen

en las condiciones siguientes: - - - - -

- acidez del medio acuoso en los mezcladores-de-
cantadores alrededor de 3 N HCl; - - - - -

9. - agente de extracción: trioctilfosfina (TOPO) di-
luida. - - - - -

10. El coeficiente de enriquecimiento α es tanto más
elevado cuanto más rápida es la extracción; disminuye con
la duración de contacto para alcanzar un valor límite, que
corresponde al intercambio reversible y que corresponde a
unos valores de α del orden de 1,0027. - - - - -

15. Después del ejemplo de intercambio en fase acuosa
homogénea ilustrado en la figura 3, se describirá ahora el
intercambio entre fase acuosa clorhídrica de UCl_3 y fase or-
gánica (por ejemplo UCl_4 en TBP diluido en dodecano) con re-
ferencia a los ejemplos ilustrados en las figuras 4 y 5. -

20. En la figura 4, la batería de etapas de intercam-
bio isotópico está también designada por 11. Cada etapa es-
tá constituida por un aparato de puesta en contacto de las
dos fases después de separación, similar a los aparatos 29
de la figura 3. Puede en particular tratarse de: - - - - -

- columnas pulsadas para extracción líquido-líquido,
tales como las comercializadas bajo la denominación PSE
por Stahl Apparate und Gerätebau, Viernheim, Hessen, R. F.
A.; - - - - -

5. - mezcladores-decantadores múltiples (que tienen sin embargo el inconveniente de una duración de contacto elevada), tales como los comercializados bajo la denominación LTE por Iurgi Ges. für Wärmetechnik mbH, Frankfurt, R.F.A.; - - - - -

- contactores centrífugos Podbialnek en continuo, para extracción líquido-líquido, comercializados por Baker-Perkins Inc. Saginaw, Michigan, U.S.A.; - - - - -

10. - extractores Iurgi Westfalia con tambor y circulación a contracorriente, comercializados por Westfalia Separator AG, Osede, R.F.A., que permiten caudales que van hasta 7 m³/hora; - - - - -

- extractores centrífugos a contracorriente Alfa-Labal; - - - - -

15. - contactores con discos rotativos; - - - - -

- centrifugadoras de extracción, tales como las comercializadas por Liquid Dynamics, Chicago, U.S.A., bajo la marca "QUADRONIC"; - - - - -

20. Todos los aparatos antes mencionados, tal como es tan disponibles en el comercio, comprenden numerosas piezas metálicas en contacto con el líquido; deben, evidentemente, ser modificados y las piezas en cuestión deben estar constituidas o revestidas de aislante eléctrico. Puede tratarse de vidrio o de plástico. Pero el plástico debe elegirse pa

ra resistir, a la vez, a los ácidos concentrados (fase acuosa clorhídrica) y a los constituyentes de la fase orgánica (fosfatos e hidrocarburos aromáticos en particular). - - -

A la batería 11 están asociados: - - - - -

5. - un reflujo rico o reductor, que comprende un reextractor 71, un aparato 72 de reducción de U^{+4} en U^{+3} , un acidulador 69, un aparato 73 de extracción eventual de UCl_4 y los conductos y accesorios asociados; - - - - -

10. - un reflujo pobre u oxidante, que comprende un aparato 68 de oxidación de U^{+3} en U^{+4} , un aparato 74 de asentamiento de la acidez, un extractor 66 y los conductos y accesorios asociados; - - - - -

- finalmente, unos aparatos 70 y 75 de purificación y de reciclado de las fases acuosa y orgánica. - - - -

15. El aparato 70 está destinado a eliminar todo o parte del ácido clorhídrico de una fase acuosa clorhídrica 5-7 N, exenta de uranio, que recibe por 76; sale, por 77, una solución que contiene entre 0,2 y 2 N de HCl y, por 78, gas HCl que contiene poca agua. Este aparato es, por ejemplo, un destilador. - - - - -

20.

En el aparato de reextracción 71, la solución que proviene de 77 reextrae totalmente el cloruro uranoso UCl_4 contenido en una fase orgánica que llega por 79. - - - -

El U^{4+} contenido en la fase acuosa cargada de UCl_4 , que sale del retractor 71, es reducido en el electrolizador 72 que contiene un diafragma semipermeable y cuyo cátodo está constituido por mercurio, por plomo, o bien de plomo amalgamado, o bien de metales cuya sobretensión de hidrógeno es suficiente, por ejemplo Cd, Sn; se forma cloruro hipocloritoso UCl_3 en el compartimento catódico. - - - - -

5.

El electrolizador 72 puede ser de uno de los tipos corrientemente utilizados en la preparación por electrólisis del cloro, tales como los descritos por ejemplo en "Chlorine-Its Manufacture, Properties and Uses" J.S. Scance, Robert E. Krieger, Publishing Company, capítulos 5 y 6. Se pueden utilizar, en particular: - - - - -

10.

- células de cátodo horizontal, con flujo forzado o por gravedad, en particular, se pueden utilizar células a co-corriente de la fase acuosa y de una capa delgada de mercurio, estando el compartimento catódico cubierto por un diafragma de vidrio fritado provisto de chimeneas de evacuación del hidrógeno, y estando el compartimento anódico provisto de tuberías de salida del cloro; - - - - -

15.

20.

- células de cátodo vertical constituido por una película de mercurio que cae por gravedad, provistas de diafragmas no susceptibles de aportar impurezas, por ejemplo de PTFE, FVO fluor, PTFE insertado (pudiendo ser los diafragmas de resinas intercambiadoras de iones purificadas o vidrio fritado), tales como los descritos en el capítulo 15,

25.

pp 375-396 de la obra "Industrial Electrochemical Processes" de A.T. Kuhn, Observer Publ. Co., 1971; el mercurio sirve también de transportador de calor y es enfriado antes de su vuelta a las células; - - - - -

5. - células con cátodo horizontal giratorio. - - -

La fase acuosa que sale del compartimento catódico por 80 es acidulada en 69 por gas HCl que llega por 78a hasta obtener una solución acuosa que contiene más de 2 N HCl que sale por 81. Si subsiste UCl_4 residual, es extraído en un aparato de contacto 73 por una parte de la fase orgánica agotada traída por un by-pass 82. - - - - -

10.

La fase acuosa entra entonces por 83 en la batería de intercambio 11 donde circula a contracorriente de una fase orgánica que entra por 84 y que contiene UCl_4 . En 68, el uranio de la fase acuosa es oxidado por el cloro que llega por 85 del compartimento anódico del electrolizador 72; el UCl_3 está transformado en UCl_4 . La acidez de la fase acuosa es llevada a 5-7 N en 74 por una parte del gas HCl que llega de 70 por 78b. Después el UCl_4 es extraído en el aparato 66 (batería de columnas pulsadas por ejemplo) por la fase orgánica que llega por 86, casi totalmente dado el contenido elevado en dador HCl de la fase acuosa. La fase acuosa desembarazada de su uranio alimenta entonces en 76 el desacidulador 70. - - - - -

19.

20.

25.

La fase orgánica, que se ha cargado de UCl_4 en 66,

sale por 84 y circula en 11 a contracorriente de la fase acuosa que entra por 83: la fase orgánica se enriquece en 235 U mientras que la fase acuosa se empobrece en 235 U. El UCl_4 es extraído de nuevo en 71. - - - - -

5. La fase orgánica, desembarazada de su uranio, es entonces lavada en 75 con una corriente de carbonato de sodio que retiene los productos de hidrólisis del solvente, así como los eventuales metales oxidantes que precipitan. La solución orgánica purificada es seguidamente reciclada por 86. Una pequeña fracción es derivada por 82 para extraer U IV residual de la fase acuosa. - - - - -

15. El conjunto así descrito constituiría una batería de reflujo total; la producción está asegurada introduciendo en H un caudal de fase orgánica, cargada de UCl_4 , muy pequeño con respecto al caudal que circula; este caudal es compensado por extracciones efectuadas en E del uranio enriquecido y en D del uranio empobrecido. - - - - -

20. Otras variantes de este esquema son posibles, particularmente en lo que concierne a la desacidulación. Es posible, por ejemplo, reemplazar el HCl gas, que llega por 78b, por una solución acuosa concentrada de UCl_4 empobrecido y regular la batería de extracción 66 para que, solamente sea extraída una fracción determinada de UCl_4 ; la solución 76, que contiene entonces UCl_4 , es concentrada en 70 para liberar agua poco ácida por 77, gas HCl por 78 y una solución concentrada de UCl_4 por 78b. El HCl puede ser reemplazado por
- 25.

HgCl_2 ó I_2KI , por lo menos parcialmente, para aumentar el contenido de I_2 sin aumentar la acidez. - - - - -

5. El modo de realización ilustrado en la figura 5 se diferencia del precedente únicamente por la constitución de los reflujos. Para mayor simplicidad, los aparatos que corresponden a los de la figura 4 llevan el mismo número de referencia. - - - - -

10. En la figura 5, la batería de intercambio a contracorriente 11 recibe por 90 la solución acuosa clorhídrica de 8 N de UCl_3 a enriquecer. Esta solución es mezclada a una fase acuosa de UCl_3 que proviene de un reflujo reductor constituido por un extractor 71, un electrolizador con cátodo de mercurio 72, un acidulador 69, y que entra en la batería 11 por el conducto de alimentación 83. En la batería 15. 11, esta fase acuosa encuentra, a contracorriente, una fase orgánica que entra por 84, constituida por TBP diluido al 30% en dodecano y cargada de UCl_4 , que sale de la batería por 79. La fase acuosa clorhídrica 8 N, que sale de la batería 11, es dividida en dos fracciones. Una primera fracción, 20. de poco caudal, es expulsada en D. La otra es enviada por 92 al reflujo oxidante. La misma es oxidada, en un barbotador 68, por una corriente de cloro que entra por 85, el UCl_3 pasa así al estado de UCl_4 . La fase acuosa cargada de UCl_4 deja el barbotador por el conducto 93 y entra en un extractor 66. En este extractor 66, el UCl_4 pasa del medio 25. clorhídrico 8 N a la fase orgánica, que entra en 66 por el conducto 86. - - - - -

La fase orgánica, cargada de UCl_4 , deja el extractor 66 por 84 y alimenta la batería de intercambio 11. La fase acuosa clorhídrica 3 N agotada de UCl_4 deja el extractor 66 por 76. Una parte de esta solución clorhídrica es dirigida hacia un aparato de destilar 70 y el resto (al cual se adiciona por 101 agua que proviene del destilador 70, a fin de llevar su normalidad a la proximidad de 3 N) entra por 102 en un reextractor 71, donde la fase clorhídrica 3 N encuentra de nuevo, a contracorriente la fase orgánica cargada de UCl_4 que viene, por el conducto 79, de la batería de intercambio 11. Las condiciones de acidez son tales que la casi totalidad de UCl_4 pasa a la fase acuosa clorhídrica 3 N. La fase orgánica, liberada de UCl_4 , deja el reextractor 71 por el conducto 94 para ir a parar a un separador 95, donde los productos de degradación del TBP son eliminados por 96. Este separador puede ser una cuba de lavado por Na_2CO_3 . Los productos de degradación del TBP comprenden unos complejantes energéticos y pueden arrastrar una parte del UCl_4 enriquecido. Una fracción de estos productos que retienen el UCl_4 que corresponde a la producción es evacuada por E. La otra fracción es tratada para recuperar el uranio que es reintroducido en fase acuosa en la instalación por 98. - - - - -

La fase acuosa clorhídrica 3 N, que contiene UCl_4 , sale del reextractor 71 por el conducto 99. Después de la mezcla con UCl_4 recuperado a partir de 95, es conducida por la canalización 100 hacia el electrolizador 72 en el cual el uranio IV es llevado de nuevo a la valencia III. -

5. El aparato de destilar 70 separa la solución clorhídrica 8 N, que sale del extractor 66, por una parte en ácido clorhídrico concentrado 78, que sirve para elevar de nuevo a 8 N aproximadamente la normalidad de la solución de UCl_3 , que sale del electrolizador 72, antes de su entrada en la batería de intercambio 11 y, por otra parte, en agua 101 utilizada para disminuir la normalidad de la solución clorhídrica 8 N, que llega por 76, antes de su entrada en el extractor 71. - - - - -

10. En las figuras 6 a 9 se describen diversos ejemplos en los cuales se encuentran de nuevo las mismas funciones de enriquecimiento y de reflujo oxidante del lado pobre (que no está representado), pero donde la reducción del lado reflujo rico está asegurada por una amalgama según diversas variantes; los mismos números de referencia se utilizarán también para designar los órganos correspondientes. - -

20. En la figura 6, se hallan de nuevo los mismos dispositivos para la realización del procedimiento que en la figura 5. Sin embargo, el UCl_3 es reducido por amalgama de zinc, la columna de platos 71 recibe, además de las fases orgánica y acuosa, como en la figura 5, una tercera fase constituida por amalgama de zinc, que proviene del electrolizador 103, por el conducto 104. Esta amalgama es reciclada de la columna 71 al electrolizador 103 por la conducción 105. Dado que es arrastrada la pequeña cantidad de zinc por la fase orgánica, está previsto un lavador suplementario 106 en el conducto 86 de retorno de la fase acuosa. - - - -

5. En la figura 7, se hallan de nuevo los mismos dispositivos para la realización del procedimiento de la figura 4, pero el electrolizador está remplazado por un contactor 107 en el cual la reducción del uranio IV al uranio III se realiza por la amalgama de zinc que viene por 108 del electrolizador 109. - - - - -

10. En el caso de la figura 8, los aparatos de reflujo 71 y de reducción 107 están remplazados por un solo aparato 110 en el cual circulan las tres fases: orgánica, acuosa y amalgama de zinc. Los dos fases, acuosa y orgánica, circulan a contracorriente, mientras que el sentido de circulación de la amalgama de zinc es indiferente. El UCl_4 es extraído de nuevo y reducido en una sola operación. - - - - -

15. Para una fase acuosa fuertemente concentrada en dador (HCl o cloruro), el aparato 110 constituye por sí solo la totalidad del reflujo reductor. - - - - -

20. En la figura 9, se ha representado una variante del procedimiento que conviene a las fases acuosas débilmente cargadas de dador (0,5 N por ejemplo). En este caso, es ventajoso el combinar los aparatos 107 - 110 y 71 en una sola torre, llegando el flujo de $ZnHg$ por la mitad de la altura de la torre. - - - - -

25. La solución acuosa contiene entonces cloruro de zinc; la misma atraviesa los aparatos 69 - 73 - 67 - 68 - 74 - 66 sin perturbar su funcionamiento. - - - - -

9. En las figuras 7 a 9, la adición por 74 de HCl gas puede ser ventajosamente remplazada por la adición de una solución concentrada de dador 111 (LiCl ó $HgCl_2$ por ejemplo) que sale del desacidulador 70. El caudal está regulado de manera tal que la concentración de dador en la solución 112 que sale de 74 es tal que el uranio es extraído por 66 en un número conveniente de pisos. - - - - -

10. La solución 76 agotada de uranio es electrolizada en 109 estando constituido el cátodo por una película de amalgama 113, empobrecida en zinc, que proviene de los reactores 107 y 110. La solución 114 que sale del electrolizador no está completamente empobrecida en $ZnCl_2$ para mantener un rendimiento Faraday conveniente en el electrolizador. - - - - -

15. En el desacidulador 70 que es, en estos ejemplos, un conjunto de columnas de rectificación, sale por 115 vapor de agua que contiene poco HCl, por 78 HCl que contiene poca agua, y por 111 una solución concentrada de LiCl ó $HgCl_2$ más o menos ácida que contiene también $ZnCl_2$. - - - -

20. Después de condensación, la solución 115 sirve para extraer de nuevo, en 71, no solamente el UCl_4 de la fase orgánica, sino también el $ZnCl_2$ que esta fase podría también contener. Se notará que con este esquema, para minimizar el ataque por el ácido clorhídrico del zinc disuelto en el mercurio, es interesante remplazar una parte del ácido clorhídrico de 115 por un cloruro no reductible por la amal

25.

gama de zinc y que tenga un buen efecto dador ($MgCl_2$ ó HCl ya citados pueden convenir). - - - - -

5. Ello se obtiene derivando una parte del flujo 114 directamente hacia 115. Pero entonces queda $ZnCl_2$ en la fase orgánica que sale de 71, que es preciso eliminar o no por lavado con agua acidulada según que el lavado con carbonato 75 está en servicio o no. En este caso, el electrolizador de zinc puede eventualmente ser colocado después de la derivación propuesta en el párrafo precedente. - - - - -

10. Se puede también extraer el $ZnCl_2$ por una fase orgánica que compleje el $ZnCl_2$ (TEP por ejemplo) independiente de la fase orgánica principal, a nivel de 76, después de extraer de nuevo este $ZnCl_2$ con ácido clorhídrico 1 N a fin de reducir el zinc sobre la amalgama con muy buen rendimiento Faraday. - - - - -

15.

Los ejemplos siguientes (de intercambio unitario para los ejemplos 1 a 9) permitirán apreciar la importancia del factor de separación. - - - - -

Ejemplo 1:

20.

Intercambio Uranio III - Uranio IV en sistema bifásico

U III : en solución acuosa 0,4 M, medio clorhídrico 7 N

U IV : 0,4 M en fase orgánica benceno y TEP

Temperatura : 21°C

Tiempo de intercambio : 15 segundos

Factor de separación : $\alpha = 1,0030.$

Ejemplo 2:

Intercambio líquido-líquido en reactor-desorbador
a contracorriente

5.

Fase acuosa :

U III = 0,2 M

GH = 7 N

10.

Fase orgánica :

U IV = 0,2 M

TBP al 50% en una mezcla dodecano-tolueno
40% = 10%

Tiempo de contacto variable de 49 a 132 segundos.

Factor de separación : $\alpha = 1,0012$ a $1,0026$ según el tiempo de contacto y la agitación.

15.

Ejemplo 3:

Intercambio líquido-líquido utilizando como solvente
orgánico un fosfato de alcoilo

$UCl_2 = 0,4$ M en solución acuosa clorhídrica 7 N

20.

$UCl_4 = 0,4$ M complejo por TBP (40%) diluido en queroseno
R (60%)

Temperatura : 21°C

Tiempo de contacto : 15 segundos

Factor de separación : $\alpha = 1,0025.$

Ejemplo 4:

25.

Intercambio líquido-líquido utilizando como solvente
orgánico un fosfato de alcoilo

$UCl_3 = 2,35 \text{ M} + UCl_4 = 0,13 \text{ M}$ en solución HCl 1,55 N

$UCl_4 = 0,42 \text{ M}$ en tri-isobutilfosfato (42% en volumen) diluido en xileno (58% en volumen)

Temperatura: 35°C

5. Tiempo de contacto : 30 segundos

Factor de separación : $\alpha = 1,0028.$

Ejemplo 5:

Intercambio líquido-líquido utilizando como solvente
un fosfonato

10. $UCl_3 = 1 \text{ M} + 0,125 \text{ M } UCl_4$ en solución HCl 4,6 N

$UCl_4 = 0,55 \text{ M}$ en di-isobutilfosfonato de n-butil al 40% en dodecano

Relación de los volúmenes $\frac{\text{orgánico}}{\text{acuoso}} = 2$

Temperatura: 20°C

15. Tiempo de contacto: 1 minuto

Factor de separación: $\alpha = 1,0025.$

Ejemplo 6:

Intercambio líquido-líquido utilizando como solvente
un óxido de fosfina

20. $UCl_3 = 0,11 \text{ M} + UCl_4 = 0,01$ en HCl 5 N

$UCl_4 = 0,12 \text{ M}$ en óxido de trioctilfosfina (TOPO) diluido a un contenido de 10% en tolueno

Temperatura: 25°C

Tiempo de contacto: 1 minuto

25. Factor de separación: $\alpha = 1,0024.$

Ejemplo 7:

Intercambio líquido-líquido utilizando como solvente
un sulfóxido

5. $UCl_3 = 0,42 \text{ N} + UCl_4 = 0,16 \text{ N}$ en HCl 4,5 N
- $UCl_4 = 0,44 \text{ N}$ en una fase orgánica que contiene 2 N/l de di-*n*-amil sulfóxido diluido en una mezcla a volúmenes iguales de tetracloreto de carbono y de tetrabrometano
- Temperatura: 25°C
- Tiempo de contacto: 1 minuto
10. Factor de separación: $\alpha = 1,0020$ (lo que corresponde por lo menos a 1,0025 si se tiene en cuenta el UCl_4 que queda en fase acuosa)

Ejemplo 8:

15. Intercambio líquido-líquido utilizando como solvente
una salina

- $UCl_3 = 0,08 \text{ N}$ en HCl 6 N
20. $UCl_4 = 0,08 \text{ N}$ en "aliquat 336" diluido a razón de 17% de to lueno (el "aliquat 336" es una mezcla industrial de amonio cuaternario fabricado por GENERAL MILLS, KANKAKEE, Illinois)
- Temperatura: 22°C
- Tiempo de contacto: 1 minuto
- Factor de separación: $\alpha = 1,0026$.

25. Ejemplo 9:

Intercambio líquido-líquido fase acuosa-fase orgánica

- $UCl_3 = 0,7 \text{ N}$ en solución acuosa clorhídrica 7,25 N
- $UCl_4 = 0,68 \text{ N}$ complejoado por tri-isobutilfosfato al 50% en queroseno R

Temperatura: 25°C

Tiempo de contacto: 1 minuto

Factor de separación: $\alpha = 1,0027$.

Ejemplo 10:

5. Intercambio líquido-líquido fase acuosa-fase orgánica

$UCl_3 = 0,7$ M en solución acuosa clorhídrica 8,2 N

$UCl_4 = 0,67$ M complejo por tri-2-metilbutilfosfato en decano al 50%

Temperatura: 30°C

10. Tiempo de contacto: 1 minuto

Factor de separación: $\alpha = 1,0027$.

Ejemplo 11:

Intercambio líquido-líquido fase acuosa-fase orgánica

$UCl_3 = 0,08$ M en ácido bromhídrico 6 N

15. $UCl_4 = 0,08$ M en D_2 HHPA (ácido dietil₂hexilfosfórico) diluido al 30% en tolueno

Temperatura ambiente

Tiempo de contacto: 5 minutos

Factor de separación: $\alpha = 1,0020$

20. Ejemplo 12:

Cascada del tipo de Woodward con cuatro etapas según

el esquema de la figura 10

Fase acuosa A: $UCl_3 = 0,42$ M HCl = 8 N

Fase orgánica C: $UCl_4 = 0,42$ M TBP 50% - Tolueno 50%

La relación de las riquezas en 235 U ha sido medida en las diferentes etapas (ver en el esquema); en particular, la relación entre la riqueza del producto más rico en 235 U y la riqueza del producto más pobre en 235 U es igual a 1,0109, lo que corresponde a un factor medio de separación igual a 0,0027 por etapa. - - - - -

5. Rama de la derecha: el uranio contenido en la fase orgánica O es dividido en dos partes; la mitad es llevada a la valen-
 10. cía III y conducida a las condiciones indicadas precedente-
 mente para la fase acuosa; el resto se conserva en fase or-
 gánica y se realiza un nuevo contacto; la operación se repi-
 te en cada etapa. - - - - -

Rama de la izquierda: operaciones idénticas pero tratando
 las fases acuosas. - - - - -

15. Ejemplo 13:

Intercambios sucesivos en cascada del tipo
 Hutchinson & Murphy

Se ha realizado la cascada con cuatro platos y efectuado
 cuatro operaciones de equilibrio, estando cada una seguida
 20. de una transferencia rotativa para aproximar el equilibrio.
 La fase acuosa a las características siguientes: - - - - -

0,4 M en U III y 8 N en HCl

La fase orgánica:

0,4 M en U IV, TBP al 50% en benceno

El tiempo de contacto de cada operación es de 5 minutos.

Factor de separación : $\alpha = 1,0026$.

Ejemplo 14:

5. Intercambios sucesivos en cascada del tipo contracorriente de reflujo total.

es decir cascada "cuadrada" con cuatro etapas según la figura 1, realizándose cada uno de los contactos, así como los reflujos, paso a paso. - - - - -

10. Tres rotaciones han sido realizadas. - - - - -

Los análisis isotópicos han permitido seguir la subida en equilibrio de una cascada de este tipo en reflujo total, llena uniformemente al principio con uranio natural. Las fases tenían las características siguientes: - - - - -

15. Fase acuosa : $UCl_3 = 0,4 M$ $HCl = 8 N$
Fase orgánica : $UCl_4 = 0,4 M$ $TBP = 50\%$ en benceno

Tiempo de contacto para cada operación: 5 minutos.

Las diferentes etapas dan bien un enriquecimiento según la teoría, en particular la relación de las riquezas extremas

20. es de 1,0080, lo que corresponde a $\alpha = 1,0026$.

Todos los modos particulares de realización des-

- critos hasta aquí utilizan el intercambio en fase líquida. La invención puede también utilizar el intercambio entre una fase sólida y una fase líquida. La reacción de intercambio isotópico es ventajosamente la misma que en los casos precedentes, es decir que una de las fases contiene preferentemente la valencia III del uranio y la otra la valencia IV; es esta última la que se enriquece en isótopo ligero. -
- 9.

- La técnica operatoria que utiliza los soportes sólidos (resinas intercambiadoras de iones por ejemplo) y que permite la multiplicación del intercambio es la del desplazamiento de banda. El desplazamiento de banda puede ser considerado como la reunión de dos análisis frontales, uno llamado directo, en cabeza de banda, y el otro llamado inverso, en cola de banda. Siendo simétricas estas dos operaciones, se dará un ejemplo de análisis frontal directo. Se supone que se está en las condiciones en que U IV se fija sobre la masa sólida. Antes de cualquier introducción de uranio, se fija sobre la fase sólida un compuesto capaz de oxidar el U III en U IV de una manera cuantitativa y se introduce, en la parte superior de la columna, una solución de U III. A una pequeña altura de fase sólida, que se simula a un plato, el U III en la solución que llega al contacto con el oxidante se fijará al estado de U IV en la fase sólida a condición de que tenga más afinidad para la fase sólida que el producto de reducción del compuesto oxidante primitivo. Si la elección es conveniente, se habrá operado un desplazamiento en el primer plato. Si por una transferencia de solu
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

ción se lleva a este plato una nueva fracción de la solución de alimentación, se tendrá un intercambio isotópico entre el U^{+4} fijado en la fase sólida y el U^{+3} en solución. Operando así se podrá constatar que, para una altura dada de fase sólida, la primera gota de uranio que sale estará empobrecida en ^{235}U tanto más cuanto mayor es la columna, mientras que la última gota que salga tendrá la composición isotópica inicial. - - - - -

5.

Si se interrumpe la alimentación de uranio una vez que toda la fase sólida está saturada de $U IV$, se alimenta con un reductor que transforma el $U IV$ en $U III$ y cuyo producto de oxidación tiene más afinidad para la fase sólida que el $U III$, se podrán considerar de nuevo los fenómenos que pasan a nivel del plato teórico y constatar que, a medida que pasa la solución, el $U IV$ saldrá de la columna cada vez más enriquecido. Se habrá realizado un análisis frontal inverso. - - - - -

10.

15.

Se distinguen, para el caso de la invención, cuatro tipos de análisis frontal según que sea directo o inverso y que el reflujo que corresponde al paso del uranio de una fase a la otra gracias a la reacción de oxidación-reducción sea oxidante o reductor. - - - - -

20.

- Análisis frontal directo (AFD) con reflujo oxidante
- Análisis frontal inverso (AFI) con reflujo reductor
- 25. - Análisis frontal directo (AFD) con reflujo reductor
- Análisis frontal inverso (AFI) con reflujo oxidante.

Para realizar un desplazamiento en banda, es preciso combinar dos frontales opuestos, el uno oxidante, el otro reductor. Hay pues dos posibilidades según que el frente oxidante esté en cabeza o en cola de banda: - - - - -

- 5. - AFD ox. + AFI red.
- AFD red. + AFI ox.

siendo fijada la elección del uno o el otro de los sistemas por razones prácticas. - - - - -

Es preciso pues hallar: - - - - -

- 10. - un medio donde se fije preferentemente una de las valencias; - - - - -

- dos compuestos Red/ox cuyo producto de reacción desplaza al uranio (frontal inverso) o es desplazado por él (frontal directo) y cuya velocidad de reacción sobre el uranio sea del orden de amplitud de la velocidad de intercambio isotópico. - - - - -

- 15. Se pueden efectuar las reacciones de óxido-reducción fuera de la fase sólida y separar las dos operaciones que constituyen el reflujo: - - - - -

- 20. - la reacción de óxido-reducción, - - - - -
- el paso del uranio de una fase a la otra. - - -

Se tiene entonces un procedimiento llamado de re-

flujo exterior necesariamente discontinuo. Las fases que intervienen en el procedimiento son fases líquidas y sólidas tales como han sido descritas anteriormente. Las concentraciones en fase acuosa pueden variar entre 0,01 y 1 mol/litro y en fase resina entre 0,1 y 1,5 mol por kg de resina seca. - - - - -

5.

Se describirá un ejemplo de procedimiento con reflujo exterior. La figura 11 esquematiza una cascada elemental y sus anexos en el caso de una resina aniónica. - - - -

10.

La sección de intercambio 116 está constituida por unas columnas en serie, resultando la longitud de cada una de una optimización que tiene en cuenta la altura del plato teórico, y del recorrido de la banda de carga en obra rica. - - - - -

15.

La fase sólida cargada de U IV que sale de la sección de intercambio 116 va al reflujo rico 117. En el caso de la resina aniónica fuerte (figura 11), una fase acuosa poco ácida (0,5 N HCl) desplaza el uranio IV de la resina. La fase sólida, desembarazada del uranio IV, va por 118 al

20.

reflujo pobre 119, donde se carga de uranio IV antes de volver a la sección de intercambio 116. La fase líquida que sale del reflujo rico 117 es acidulada por 120 antes de pasar al reductor 121. La reducción de la valencia IV a la valencia III se realiza por vía química o electroquímica. Des-

25.

pués de acidulación por 122, la fase líquida atraviesa la sección de intercambio 116. La misma es seguidamente oxida-

da en 123 por cualquier medio conocido, tal como se ha descrito anteriormente, por ejemplo por cloro que proviene, por 124, del electrolizador 121. Esta fase líquida atraviesa el reflujo pobre 119 donde cede su uranio a la fase sólida. La fase líquida va seguidamente al desacidulador 125. Sale de allí, por una parte, una solución acuosa poco ácida que es enviada por 126 al reflujo rico y, por otra parte, una solución de HCl por 127. - - - - -

Siendo la solución de U III muy sensible a la presencia de cualquier sustancia susceptible de oxidarla, es preciso no solamente que la condición de pureza de la solución en sustancia peligrosa sea asegurada para la estabilidad del U III, sino también que la fase resina esté exenta del mismo. Ahora bien, las resinas comerciales contienen grupos oxidantes que provienen de la fabricación (peróxidos que han servido de catalizadores de polimerización) o del tratamiento (impurezas que hayan sido fijadas sobre la resina y que provienen del ataque de materiales metálicos que provienen de la instalación por ejemplo). - - - - -

El ejemplo siguiente muestra el efecto unitario obtenido: - - - - -

Se ha fijado el uranio IV sobre una resina aniónica fuerte en medio HCl 8 N. Esta resina, similar a las resinas DOWEX 2X10, había sido fabricada a partir de una red, que proviene de la copolimerización de estireno y de divinil-benceno, con fijación de grupos intercambiables que

Llevar la función aónico cuaternario, después purificada. Habiendo fijado la resina el U IV, ha sido seguidamente puesta en contacto con una solución de uranio III en el mismo medio y en cantidad igual. Se ha recuperado separadamente el uranio de cada una de las fases, eluyéndose el uranio IV de la resina con agua débilmente ácida. La relación de las riquezas isotópicas de cada una de las dos fracciones obtenidas es: 1,0024. - - - - -

5. Se puede también utilizar, por lo menos para intercambios unitarios, una resina intercambiadora de cationes medianamente reticulada, constituida por una estructura de poliestireno cruzada al divinil-benceno, sobre la cual están insertados unos grupos activos sulfónicos, comparable a la resina DOWEX 50 WX8 pero desembarazada de las impurezas oxidantes. Se ha fijado U^{+3} sobre la resina en medio H_2SO_4 de acidez 0,5 N. Se ha puesto en contacto durante dos horas aproximadamente esta resina con una solución de uranio IV en cantidad igual, después se ha recuperado separadamente el uranio de cada una de las fases; se ha medido la relación de las riquezas, se ha encontrado $\alpha = 1,0020$. - -

10. Las instalaciones industriales pueden tener la misma constitución general que algunas de las que utilizan el intercambio $U^{+4} - U^{+6}$, ya descritas en los documentos mencionados más arriba. - - - - -

15. En las figuras de los ejemplos, no está siempre precisado si la alimentación, la producción y la expulsión

se realizan en fase acuosa u orgánica. De hecho, ello es indiferente. Asimismo, los puntos de introducción y de extracción ricos y pobres pueden ser colocados diferentemente. - -

5. De manera más general, debe entenderse que el alcance de la presente invención se extiende a las variantes de todas o parte de las disposiciones descritas que quedan en el marco de las equivalencias. - - - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento de enriquecimiento de uranio en uno de sus isótopos, caracterizado porque se efectúan intercambios isotópicos en cascada por contacto entre U III y U IV en condiciones que evitan la oxidación de U III en U IV. - - - - -

20. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, de enriquecimiento de uranio en uno de sus isótopos, por intercambio isotópico, caracterizado porque se pone en contacto una fase líquida que contiene un compuesto de uranio y exenta de otros metales del grupo III a VIII de la clasificación periódica, en la cual el uranio se presenta con una primera valencia, con un compuesto de uranio con una segunda valencia, al abri-

go, por una parte, de cualquier contacto con un cuerpo sólido conductor y, por una parte, de agentes aportadores de oxígeno libre o liberable, siendo dichas primera y segunda valencias la una la valencia III y la otra la valencia IV o bien siendo la primera y la segunda valencias la valencia III, pero estando entonces el uranio presente en forma de dos compuestos distintos. - - - - -

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se ponen en contacto una fase acuosa cargada de uranio que se presenta en forma de iones U III y una fase distinta cargada de uranio que se presenta en forma U IV, en condiciones que limitan las transferencias del uranio a la valencia IV en la fase acuosa. - - - - -

10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la segunda fase es una fase orgánica. - - -

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque comprende las etapas de: - - - - -

20.

- intercambio isotópico a contracorriente entre una fase acuosa que contiene un dador de U IV y el uranio en forma de iones U III y una fase orgánica que contiene el uranio con valencia IV; - - - - -

- extracción de U IV fuera de la fase orgánica en la fase acuosa previamente agotada y reducción del uranio de la valencia IV a la valencia III; - - - - -

- oxidación de U III de la fase acuosa en U IV
y transferencia de U IV en la fase orgánica previamente agotada. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la extracción de U IV fuera de la fase orgánica se efectúa con la ayuda de la fase acuosa agotada, en la cual el contenido en dador ha sido previamente disminuido. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque el dador está constituido por iones halógenos en forma de hidróxido y/o de halogenuro alcalino o alcalinotérreo, estando el U III presente en la fase acuosa en forma de halogenuro. - - - - -

15. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 5, 6 ó 7, caracterizado porque la fase acuosa está constituida por una solución clorhídrica de 4 N a 9 N que contiene entre 0,1 y 2,5 M/l de U III en forma de UCl_3 , y ventajosamente aproximadamente 1,5 M/l. - - - - -

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la fase orgánica contiene 0,1 a 1 M/l de U IV. - - - - -

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado porque la fase orgánica comprende un solvente que compleja el U IV, elegido en el gru-

- pe constituido por los alquifosfatos $(RO)_3$ y $P(O) \delta ROR'-OR''CP(O)$, los óxidos de fosfina $RR'R''P(O)$ y en particular los óxidos de trialquifosfina $R_3P(O)$, los fosfonatos $ROR'OR''P(O)$ y particularmente los alquifosfonatos de dialquilo $(RO)_2RP(O)$ y los fosfonatos $ROR'R''P(O)$ y en particular los dialquifosfinatos de alquilo $(RO)R_2P(O)$. - - - - -
- 5.

11.- "PROCEDIMIENTO DE ENRIQUECIMIENTO DE URANIO EN UNO DE SUS ISOTOPOS". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de sesenta y dos hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de seis láminas de dibujos que la ilustran.

MADRID, 27 FEB. 1974
P.A. M. CURELL SUNOL

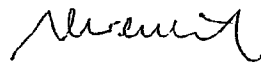


Fig. 1.

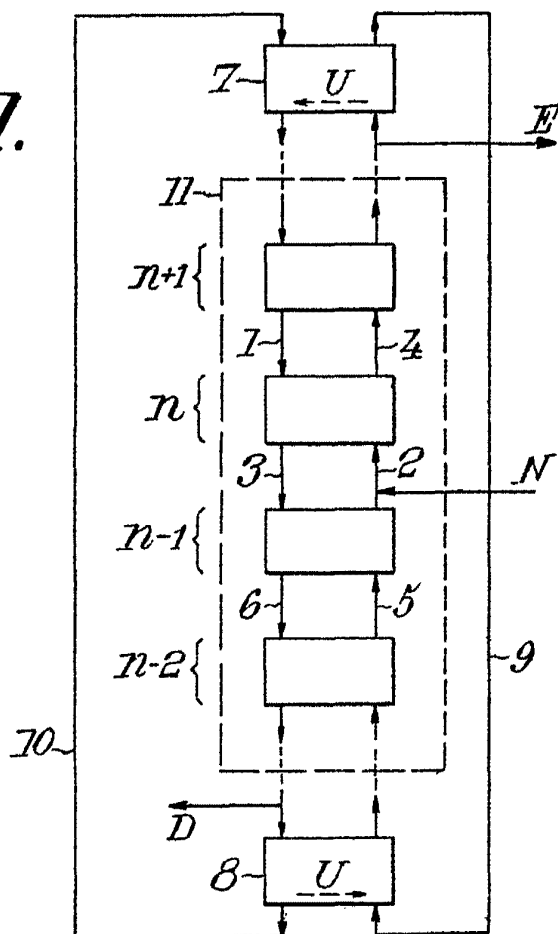


Fig. 2.

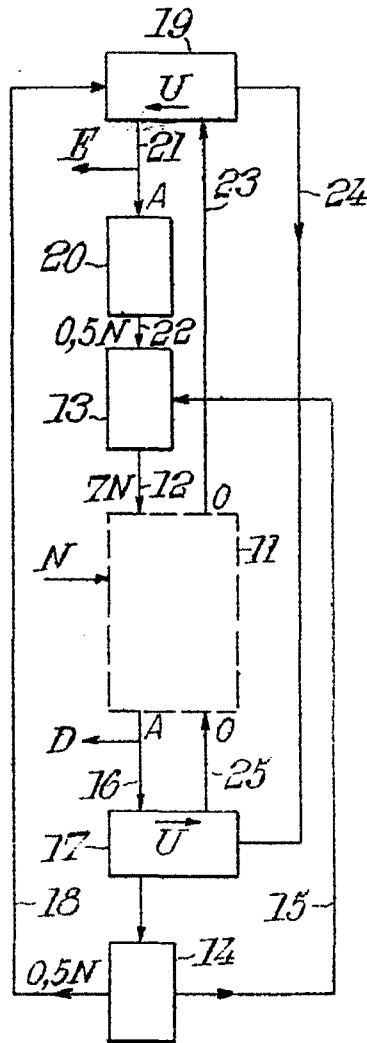
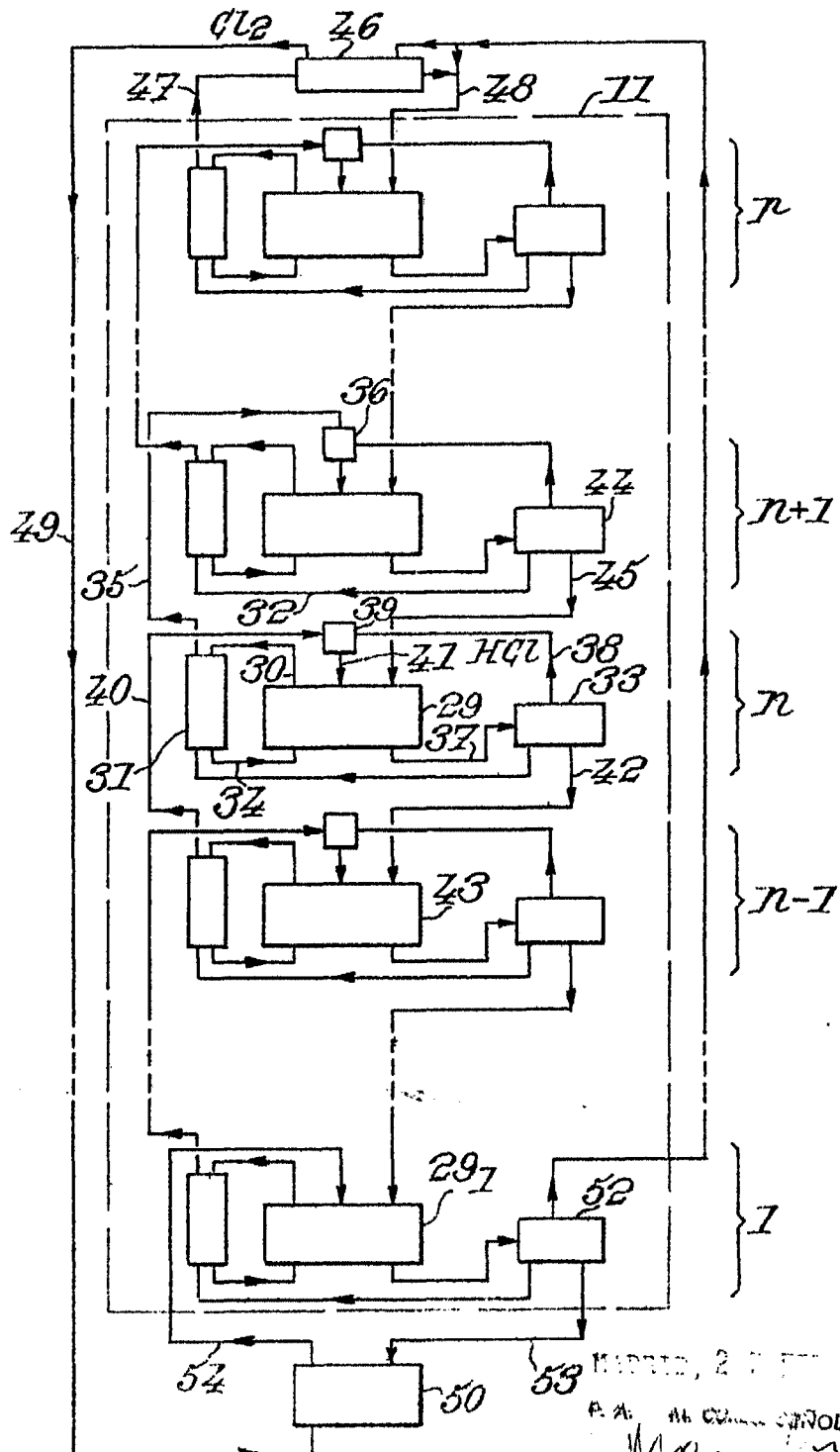


Figura 2 - 1971

Handwritten signature

Fig. 3.

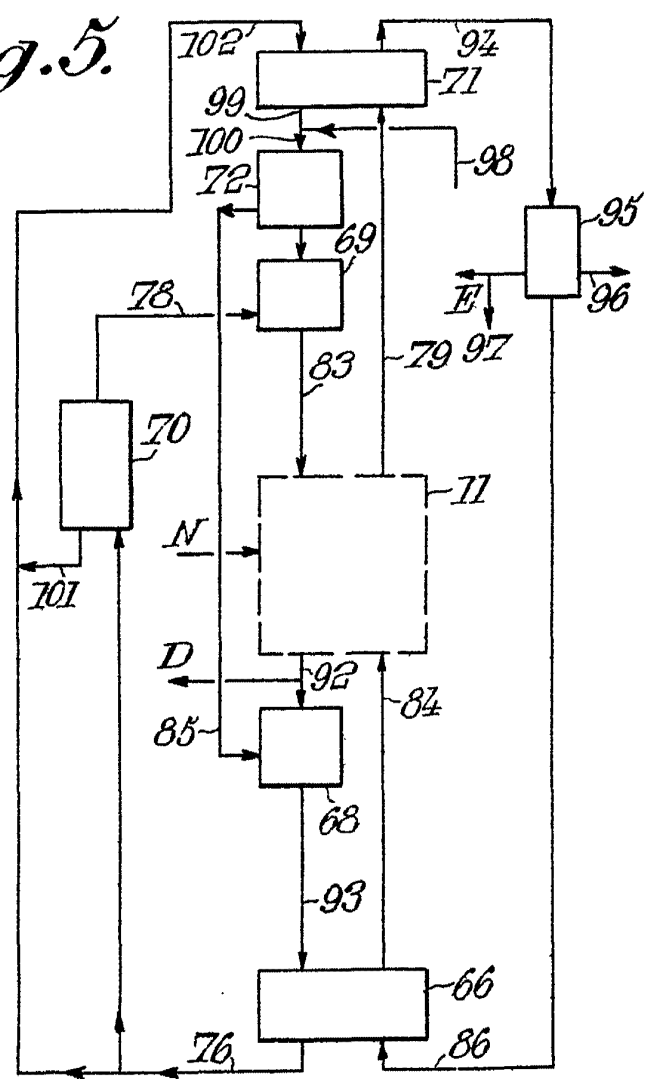


MARRIÉ, 27 FEB 1971

P. 26. AL CONTROL

Man. ...

Fig. 5.



Fig

Fig. 7.

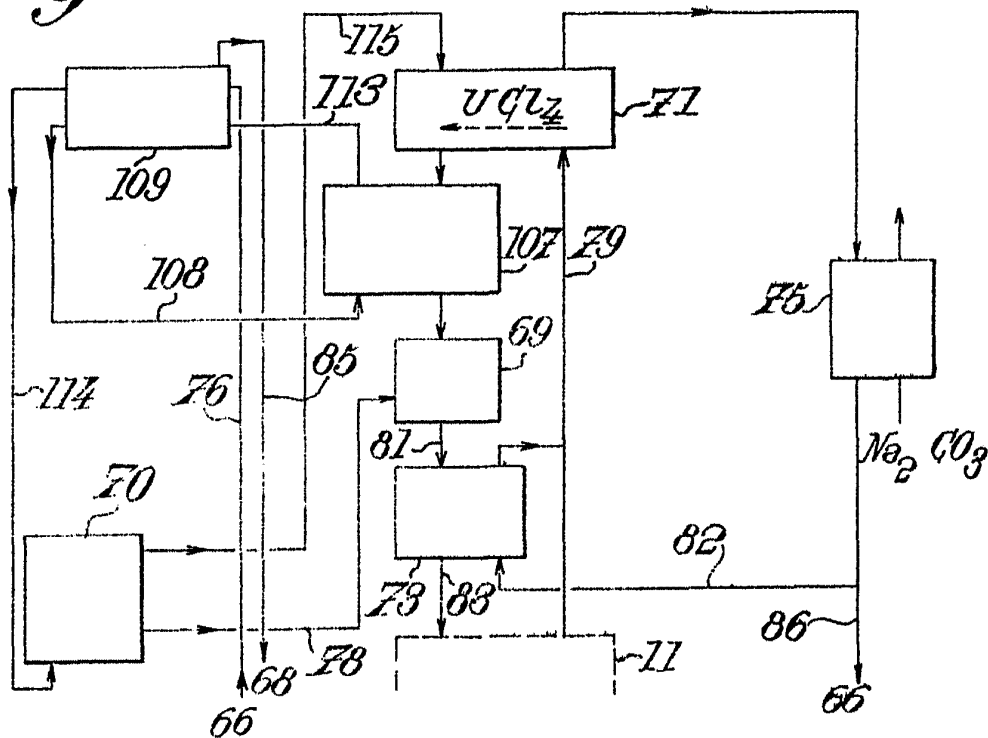
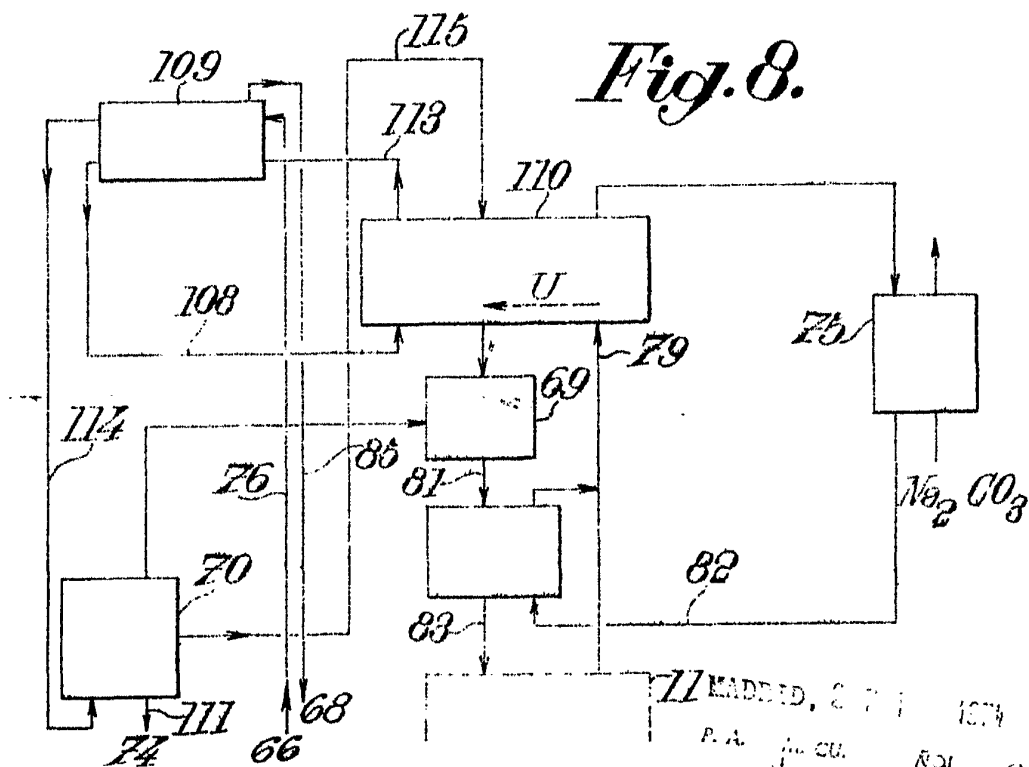


Fig. 8.



MADE IN U.S.A. 1974
 P.A. ...
 [Handwritten signature]

Fig. 9.

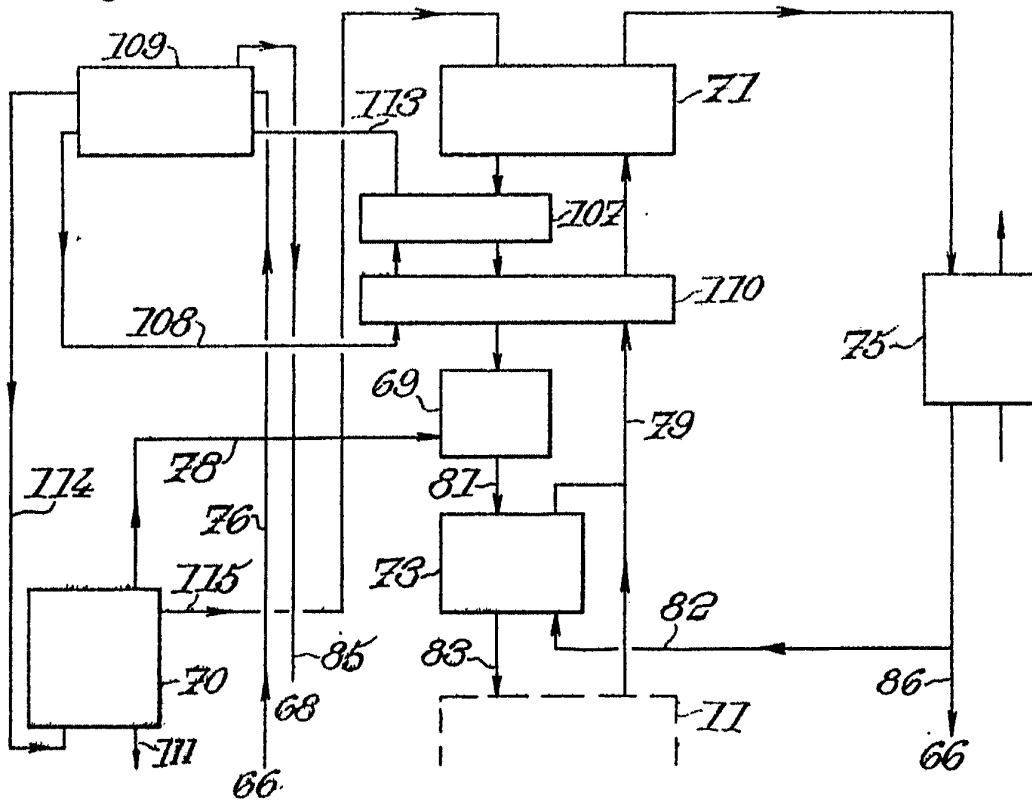
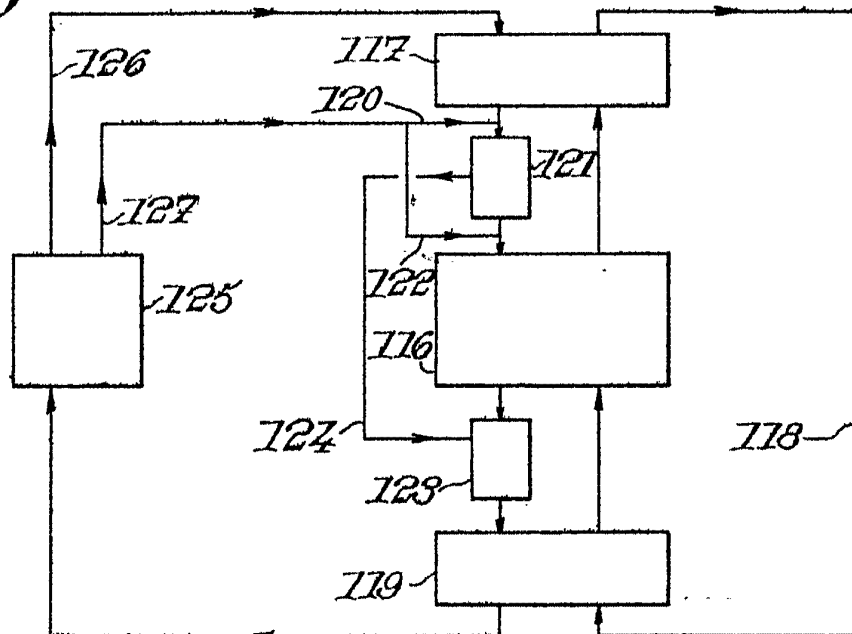


Fig. 11.



MADRID 27 11 1911

PA. A. M. CORELLASUÑOL

Man. 1111