

13.
2 Eje



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

**"SEPARACION DE TIERRAS RARAS A
PARTIR DE CONCENTRADOS DE URANIO"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
SUEMI RODRIGUEZ ROMO

DIRECTOR DE TESIS
Dr. ANTONIO MONTALVO ROBLES



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

SEPARACION DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE
CONCENTRADOS DE URANIO

| INDICE . | PAG. |
|--|------|
| I. INTRODUCCION | 1 |
| II. ASPECTOS GENERALES..... | 2 |
| II.1. TIERRAS RARAS..... | 2 |
| A. COMPONENTES DEL GRUPO. | 2 |
| B. FUENTES DE LAS TIERRAS RARAS..... | 2 |
| C. PROPIEDADES DE LAS TIERRAS RARAS..... | 3 |
| D. USOS DE LAS TIERRAS RARAS. | 9 |
| II.2. URANIO..... | 10 |
| E. COMPONENTES DEL GRUPO..... | 10 |
| F. FUENTES DEL URANIO..... | 10 |
| G. PROPIEDADES DEL URANIO..... | 12 |
| H. USOS DEL URANIO..... | 14 |
| II.3. METODOS DE SEPARACION APLICABLES AL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS Y AL URANIO EN EL PROCESO DE RECUPERACION DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR. | 15 |
| I. CICLO DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR..... | 15 |
| J. METODOS GENERALIZADOS DE SEPARACION PARA TIERRAS RARAS Y URANIO..... | 21 |
| K. EXTRACCION POR SOLVENTES..... | 25 |

| | | |
|------|---|----|
| L. | INTERCAMBIO IONICO..... | 31 |
| III. | SIMULACION DE UN PROCESO DE EXTRACCION DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE CONCENTRADOS DE URANIO..... | 37 |
| M. | MODELO MATEMATICO GENERAL..... | 37 |
| N. | REACTOR GRAFITO-GAS..... | 44 |
| O. | REACTOR DE NEUTRONES RAPIDOS..... | 62 |
| IV. | SIMULACION DE UN PROCESO DE INTERCAMBIO - IONICO PARA SEPARAR TIERRAS RARAS A PARTIR DE CONCENTRADOS DE URANIO..... | 78 |
| P. | MODELO MATEMATICO GENERAL..... | 78 |
| Q. | PRIMER PASO. CARGADO DE LA TORRE..... | 85 |
| R. | SEGUNDO PASO. ELUCION DE LAS ESPECIES CARGADAS A LA TORRE..... | 89 |
| V. | CONCLUSIONES..... | 97 |
| VI. | REFERENCIAS..... | 99 |

I. INTRODUCCION.

En este trabajo se persiguen dos objetivos primordiales: En primer lugar, la elaboración de los modelos que representan adecuadamente el comportamiento real tanto de la extracción Líquido-Líquido como del intercambio iónico mediante resinas, para cualquier caso de interés y bajo las mínimas limitaciones posibles. Cabe aclarar que ambas operaciones se tratarán isotérmicamente (por ser el caso más común en la industria) pero que mientras la extracción se supone estacionaria, el intercambio iónico no. Bajo este enfoque los modelos y conceptos aquí vertidos podrán ser empleados, con pequeñas modificaciones, para cualquier problema de extracción e intercambio iónico.

Como segundo objetivo está el poder visualizar la posibilidad de recuperación de trazas de tierras raras a partir del concentrado de Uranio usado como combustible nuclear, lo cual constituye un renglón importante para la obtención de subproductos y en la purificación del combustible empleado en la industria nuclear. La aplicación de estos modelos se extiende hasta la recuperación a partir de lodos y arcillas de diversos tipos eliminando con ello la complicación de una gran concentración de compuestos del Uranio.

Las principales complicaciones en este problema radican en la necesidad de separar concentraciones muy bajas de tierras raras ($\approx 10^{-5}M$) frente a otra muy alta ($\approx 10^{-2}M$) de Uranio, además de la enorme semejanza existente entre los coeficientes de separación de cada tierra rara en todas las operaciones conocidas.

II. ASPECTOS GENERALES.

II.1 Tierras Raras.

A. Componentes del grupo.

Los lantánidos constituyen parte del bloque 4F de la Tabla Periódica y se localizan en el 6°. Período, grupo III-B de la misma. Lo integran el Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprobio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Yterbio (Yb) y Lutecio (Lu); por semejanza en las propiedades químicas se estudia al Itrio (Y) junto con el grupo de los lantánidos.

A lo largo del tiempo se ha podido constatar la enorme semejanza que existe en las propiedades químicas y físicas de los diferentes elementos constitutivos del grupo, lo cual ha originado enormes dificultades en los sistemas de separación para los elementos entre sí.

B. Fuentes de las Tierras Raras.

Se sabe que los lantánidos comúnmente se encuentran como silicatos, aún cuando no se han efectuado estudios muy profundos sobre la distribución de las tierras raras en nuestro planeta.

Goldschmidt ha clasificado los minerales que contienen tierras raras en los grupos:

- a). Minerales de composición total. Cada tipo de mineral contiene a todos los elementos del grupo.
- b). Minerales de composición selectiva. Cada tipo de mineral contiene solo algunos de los elementos del grupo.

Existen minerales en los que las tierras raras son los pr

cipales componentes, como la monazita y la xenotita; en otros las tierras raras son componentes secundarios. A este último grupo pertenecen la apatita, minerales de Zirconio y del Uranio. En la tabla B.1 se muestran las composiciones en diferentes minerales de tierras raras.

Por otro lado, los combustibles irradiados provenientes de los reactores nucleares contienen lantánidos (serie 4_f) y actínidos (serie 5_f). Esto genera una importante actividad en la industria nuclear; la recuperación de productos de fisión nuclear generados dentro del reactor. Es obvio que este tipo de tecnología requiere sobre todo del uso de mecanismos de seguridad y tecnología de materiales muy avanzados. En la tabla B.2 se dan las composiciones de los combustibles agotados para varios tipos de reactor de fisión nuclear.

C. Propiedades de las tierras raras.

Una explicación de las propiedades químicas de estos elementos radica en su configuración electrónica, la que se caracteriza por el llenado de la capa interna 4F. Los datos se dan en la tabla C.1 en donde se observa la forma en que cada elemento del grupo presenta una determinada configuración en los últimos subniveles de energía. Los primeros siete elementos (del Cerio al Gadolinio) tienen electrones con spin paralelo no apareados en el subnivel 4F, mientras que los restantes (del Terbio al Lutecio) poseen electrones apareados.

Esto explica una segunda periodicidad dentro del grupo la cual se refleja en sus propiedades fisicoquímicas y da lugar a la formación de dos subgrupos; el grupo del Ce (del La al Gd) y el grupo del Ytrio (del Gd al Lu).

Bajo condiciones normales, todas las tierras raras forman cationes trivalentes, sin embargo existen posibilidades de otros grados de oxidación, considerándolos como anormales y produciéndose bajo condiciones especiales. En la tabla C.2 se -

TABLA B.1.
 CONCENTRACIONES DE TIERRAS RARAS EN
 ROCAS Y SUELOS (PORCIENTO EN PESO).

| Tierras Raras \ Roca o Suelo | Fase silicato de roca meteórica | Rocas básicas (basalto, -- diorita, -- etc.). | Rocas Intermedias (dioritas- y andesitas) | Rocas ácidas (granito, lopa- rita y reolitas) | Rocas Sedimentarias (barro y pi- zarra). |
|------------------------------|---------------------------------|---|--|---|--|
| La | 2×10^{-4} | 2.7×10^{-3} | 4×10^{-3} | 4.6×10^{-3} | 4×10^{-3} |
| Ce | 2.3×10^{-4} | 10^{-3} | 3×10^{-3} | 6×10^{-3} | 3×10^{-3} |
| Pr | 1×10^{-4} | 1.3×10^{-4} | - | 1×10^{-3} | 5×10^{-4} |
| Nd | 3.5×10^{-4} | 10^{-3} | 2×10^{-3} | 4×10^{-3} | 1.8×10^{-3} |
| Sm | 1×10^{-4} | 1.5×10^{-4} | - | 6×10^{-4} | 5×10^{-4} |
| Eu | 3×10^{-5} | - | - | 1.7×10^{-4} | 1×10^{-4} |
| Gd | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} | - | 1×10^{-3} | 5×10^{-4} |
| Tb | 6×10^{-5} | - | - | 2.5×10^{-3} | 9×10^{-5} |
| Dy | 2×10^{-4} | 1.5×10^{-4} | - | 5×10^{-4} | 4×10^{-4} |
| Ho | 7×10^{-5} | - | - | - | 10^{-4} |
| Er | 2×10^{-4} | 1×10^{-4} | - | 2.5×10^{-4} | 2.5×10^{-4} |
| Tm | 3.5×10^{-5} | - | - | 2×10^{-4} | 2×10^{-5} |
| Yb | 2×10^{-4} | 1×10^{-4} | - | 2×10^{-4} | 2×10^{-4} |
| Lu | - | - | - | 2×10^{-4} | 2×10^{-5} |
| Y | 7×10^{-4} | 1.8×10^{-3} | 3×10^{-3} | 2×10^{-3} | 3.3×10^{-3} |

CARACTERISTICAS DE COMBUSTIBLES IRRADIADOS PROVENIENTES
DE REACTORES DE FISION NUCLEAR.

| Tipo de reactor | | Reactor grafito-gas | Reactor de agua | Reactor de neutrones rápidos. |
|---|-----------|---|-------------------------------------|---|
| Cantidad a tratar por MWe* | | 30 g/MWe | 3 g/MWe | 4 g/MWe |
| Forma y composición final del combustible nuclear. | | Barras de U metálico con aleación de Mo encamisado en Mg. | U 238 enriquecido encamisado en Zr. | Oxido de U y Pu encamisado en acero inoxidable. |
| Cantidad de lantánidos en los productos de fisión nuclear (g/T) | Kripton | 60 | 370 | 750 |
| | Estroncio | 180 | 580 | 1200 |
| | Ytrio | 177 | 170 | 580 |
| | Zirconio | 515 | 3650 | 6540 |
| | Niobio | 8 | 13 | 70 |
| | Molibdeno | 400 | 3450 | 8750 |
| | Rutenio | 200 | 2250 | 7240 |
| | Rodio | 50 | 390 | 2100 |
| | Paladio | 30 | 1300 | 4340 |
| | Telurio | 60 | 560 | 1320 |
| | Iodo | 30 | 270 | 1120 |
| | Xenon | 800 | 3400 | 1050 |
| | Cesio | 300 | 2700 | 8380 |
| | Bario | 140 | 1400 | 3150 |
| | Lantano | 140 | 1250 | 2770 |
| Cerio | 400 | 2650 | 6200 | |
| Praseodimio | 140 | 1200 | 2700 | |
| Neodimio | 470 | 3900 | 6300 | |
| Prometio | 55 | 110 | 817 | |
| T O T A L | | 4160 g/T | 35,000 g/T | 85,000 g/T |
| Cantidad de actínidos en los productos de fisión nuclear g/T | Neptunio | 22 | 760 | 180 |
| | Plutonio | 2600 | 8100 | 194000 |
| | Americio | - | 150 | 2320 |
| | Curio | - | 35 | 80 |
| | Uranio | 192500 | 955000 | 719000 |
| T O T A L | | 195,000 g/T | 985,000 g/T | 915,000 g/T |

* Megawatts electricos.

TABLA C.1.

ESTRUCTURA ELECTRONICA Y RADIO IONICO EN LAS TIERRAS RARAS.

| Elemento | Número atómico. | Configuración electrónica | | | | Radio Iónico R^{3+} A |
|----------|-----------------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|
| | | Ln^0 | Ln^{2+} | Ln^{3+} | Ln^{4+} | |
| Y | 39 | $4d5s^2$ | | - | | 0.88 |
| La | 57 | $5d6s^2$ | | - | | 1.061 |
| Ce | 58 | $4f5d6s^2$ | | 4f | - | 1.034 |
| Pr | 59 | $4f^36s^2$ | | $4f^2$ | 4f | 1.013 |
| Nd | 60 | $4f^46s^2$ | | $4f^3$ | | 0.995 |
| Pm | 61 | $4f^56s^2$ | | $4f^4$ | | 0.979 |
| Sm | 62 | $4f^66s^2$ | $4f^6$ | $4f^5$ | | 0.964 |
| Eu | 63 | $4f^76s^2$ | $4f^7$ | $4f^6$ | | 0.950 |
| Gd | 64 | $4f^75d6s^2$ | | $4f^7$ | | 0.938 |
| Tb | 65 | $4f^96s^2$ | | $4f^8$ | $4f^7$ | 0.923 |
| Dy | 66 | $4f^{10}6s^2$ | | $4f^9$ | | 0.908 |
| Ho | 67 | $4f^{11}6s^2$ | | $4f^{10}$ | | 0.894 |
| Er | 68 | $4f^{12}6s^2$ | | $4f^{11}$ | | 0.881 |
| Tm | 69 | $4f^{13}6s^2$ | | $4f^{12}$ | | 0.869 |
| Yb | 70 | $4f^{14}6s^2$ | $4f^{14}$ | $4f^{13}$ | | 0.858 |
| Lu | 71 | $4f^{14}5d6s^2$ | | $4f^{14}$ | | 0.848 |

especifican los grados de oxidación posibles y los más estables para cada especie.

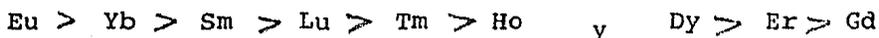
Los lantánidos producen sus respectivos cationes bajo tres criterios de estabilidad:

- Pérdida de todos los electrones externos en la capa de valencia generando una configuración de gas inerte, este caso sería el del La^{3+} .
- El llenado a medias del subnivel $4f$ ($4f^7$) como ocurre en el Gd^{3+} .
- El llenado total del subnivel $4f$ ($4f^{14}$) que se presenta para el catión Lu^{3+} .

Por otro lado, el radio atómico del Y es muy semejante al del Ho, razón usada para explicar la gran semejanza química del Y con las tierras raras.

La mayor parte de las tierras raras se caracterizan por presentar en un amplio rango de temperaturas, estructura cristalina hexagonal. Sin embargo, el Ce presenta estructura cristalina cúbica centrada en la cara de tamaño muy pequeño.

Algunas de las tierras raras son volátiles debido a que su presión de vapor es medianamente alta cerca del punto de fusión. Datos preliminares muestran que el Europio, Yterbio y Samario son los más volátiles. La volatilidad disminuye en el siguiente orden:



Todas las tierras raras forman óxidos del tipo M_2O_3 , los cuales son típicamente básicos y ligeramente solubles en agua.

Los cationes lantánicos forman con algunos ligandos, complejos cuya estabilidad varía de acuerdo a:



TABLA C.2.

GRADOS DE OXIDACION PARA
LANTANIDOS Y ACTINIDOS

| Elemento | Grado de oxidación () Inciertos. <u> </u> Más estables | Elemento | Grado de oxidación () Inciertos. <u> </u> Más estables |
|----------|--|----------|--|
| La | (2) <u>3</u> | Ac | 3 |
| Ce | (2) <u>3</u> | Th | (3) <u>4</u> |
| Pr | (2) <u>3</u> 4 | Pa | (3) 4 <u>5</u> |
| Nd | 2 <u>3</u> 4 | U | 3 4 5 <u>6</u> |
| Pm | 2 <u>3</u> | Np | 3 3 <u>5</u> 6 7 |
| Sm | 2 <u>3</u> | Pu | 3 <u>4</u> 5 6 7 |
| Eu | 2 <u>3</u> | Am | 2 <u>3</u> 4 5 6 (7) |
| Gd | (2) <u>3</u> | Cm | <u>3</u> 4 |
| Tb | (2) <u>3</u> 4 | Bk | <u>3</u> 4 |
| Dy | 2 <u>3</u> | Cf | <u>3</u> 4 2 |
| Ho | (2) <u>3</u> | Es | 2 <u>3</u> |
| Er | (2) <u>3</u> | Fm | 2 <u>3</u> |
| Tm | 2 <u>3</u> | Md | 2 <u>3</u> (1) |
| Yb | 2 <u>3</u> | No | <u>2</u> 3 |
| Lu | <u>3</u> | Lw | <u>3</u> |

N > P > As

O >> S > Se

Es difícil efectuar la reducción de los óxidos lantánicos debido a los elevados potenciales de oxidoreducción que se han detectado en cada uno de sus respectivos pares REDOX.

D. Usos de las Tierras Raras.

Los primeros usos dados a las tierras raras se enfocan principalmente a la fabricación de vidrios, cerámica, en el alumbrado y en la industria metalúrgica.

Hoy, estas aplicaciones emplean la mayor cantidad de la mezcla de tierras raras extraídas directamente de los minerales, a las cuales se les agrega una fracción extra de Cerio o se le remueven sus fracciones lantánicas y céricas parcialmente.

Actúan como excelentes abrasivos para pulir el vidrio y se usan miles de libras de estos materiales cada año para pulir espejos, en televisores, en la superficie de las placas metálicas, en lentes y cristalería fina. También han sido usadas en la manufactura de vidrios especiales y en el vidriado de la industria cerámica.

Estos elementos exhiben un espectro complejo; los óxidos mezclados, cuando se calientan, dan una intensa luz blanca semejante a la luz solar. Por esta razón las mezclas de óxidos lantánicos se usan en el centro de los arcos de carbón, como los empleados en la industria cinematográfica. Las aleaciones hechas de Cerio y de mezclas de tierras raras se usan en la manufactura de filamentos luminosos.

Las tierras raras se usan también en la industria petrolera como catalizadores. Los iones específicos se introducen en un óxido catalítico tipo zeolita, el cual contiene alrededor de un 5% de los óxidos lantánicos adecuados.

II.2 Uranio.

E. Componentes del grupo.

El uranio forma parte del grupo de los actínidos, localizado éste en el séptimo período de la tabla periódica y constituyen la otra parte del bloque $5f$ de la misma. Lo integran el Actinio (Ac), el Torio (Th), el Protactinio (Pa), el Uranio (U), el Neptunio (Np), el Plutonio (Pu), el Americio (Am), el Curio (Cm), el Berquelio (Bk), el Californio (Cf), el Einstenio (Es), el Fermio (Fm), el Mendelevio (Md), el Nobelio (No), y el Lauren^ucio (Lw).

Al observarse la energía de enlace se concluye un comportamiento - análogo entre las series $4f$ y $5f$ que se funda en la analogía de es estructura electrónica de sus configuraciones. Sin embargo existen diferencias substanciales.

Se usa una nueva periodicidad interna del grupo de los actínidos:

- a) El subgrupo de los transuránicos.
- b) El subgrupo de elementos semejantes a los lantánidos.

F. Fuentes del Uranio.

Los principales minerales que contienen uranio se enlistan en la - tabla F.1.

El primer grupo consiste de minerales que contienen alta concentración de Uranio como catión tetravalente, el que puede disolverse - empleando ácido sulfúrico o carbonato de sodio.

La Pechblenda es el mineral mas conocido de aquellos que contienen grandes concentraciones de uranio.

TABLA F.1.
PRINCIPALES MINERALES QUE CONTIENEN URANIO

1. Minerales que contienen Uranio tetravalente:

| | |
|-------------|---------------------------|
| Pechblenda | U_3O_8 |
| Uranotorita | $Th_{1-X}U_XSiO_4$ |
| Cofinita | $U(SiO_4)_{1-X}(OH)_{4X}$ |

2. Minerales hidratados que contienen Uranio hexavalente:

| | |
|-------------|---|
| Gumita | $UO_3 \cdot nH_2O$ |
| Carnotita | $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$ |
| Tyuyamunita | $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$ |
| Autunita | $CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$ |
| Torbernita | $CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$ |
| Uranofano | $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$ |

3. Minerales refractarios que contienen Uranio hexavalente:

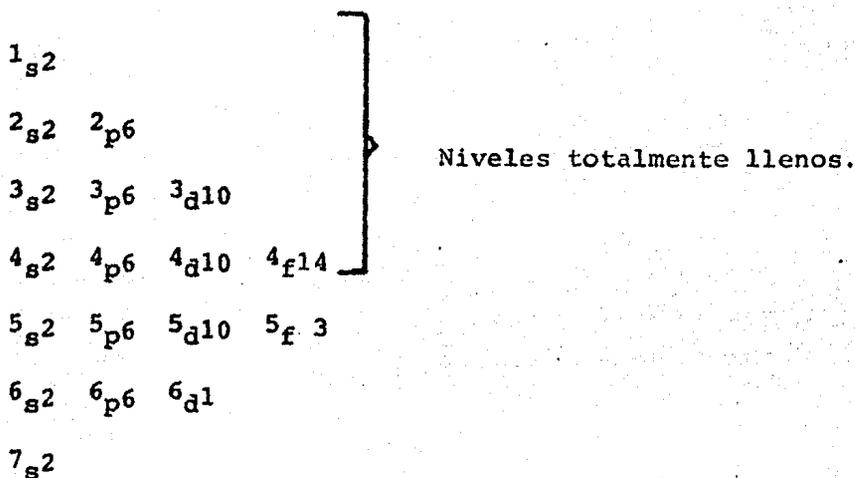
| | |
|-------------|---------------------------------------|
| Davidita | $UFe_5Ti_8O_{24}$ |
| Branerita | $(U, Th, Ca_2, Fe_2)Ti_2O_6$ |
| Piroclorano | $(Na_4, Ca_2, U, Th)(Nb, Ta)_4O_{12}$ |

El segundo grupo de minerales consiste de materiales de baja-densidad, solubles en ácido sulfúrico diluido o carbonato de sodio. Su contenido de Uranio es separado por precipitación selectiva, extracción por solventes o intercambio iónico.

El tercer grupo de la tabla F.1 está integrado por minerales que contienen Uranio tetravalente en pequeñas cantidades y -- combinado con óxidos refractarios de Titanio, Niobio o Thorio, su separación debe ser precedida por concentración con -- ácido sulfúrico caliente.

G. Propiedades del Uranio.

La configuración electrónica del Uranio es:



A excepción de la valencia cero, correspondiente al Uranio metálico, el Uranio posee solo cuatro grados de oxidación; III, IV, V y VI. Los otros grados de oxidación posibles no son conocidos.

El Uranio metálico es muy reactivo; finamente dividido arde espontáneamente a temperatura ambiente y es disuelto rápidamente por el ácido nítrico.

El Uranio III existe en medio ácido como catión U^{3+} se oxida-

con el agua pasando a U IV. En medio alcalino el U^{3+} se hidroliza en UOH^{2+} y puede haber precipitación de $U(OH)_3$.

El Uranio IV existe en medio ácido como catión U^{4+} de color-verde. Estas soluciones son estables al abrigo del aire. En presencia del Oxígeno el U^{4+} se oxida pasando a Uranio VI. La hidrólisis del U^{4+} tiene lugar desde pH inferiores a 1. El producto más simple de hidrólisis es el UOH^{3+} . En medios muy alcalinos se forman polímeros complicados. El Hidróxido de Uranio IV ($U(OH)_4$) es el compuesto que al secarse da el óxido UO_2 . Los compuestos de Uranio tetravalente son generalmente similares a los de Zirconio o Thorio, solo que algunos de ellos pueden ser oxidados a la forma hexavalente.

El Uranio V no existe en forma de U^{5+} , catión demasiado hidrozable para ser estable; aún en medios muy ácidos dismuta produciendo el catión tetravalente y el hexavalente. El Uranio V (como UO_2^+) tiene un margen de estabilidad muy pequeño (pH = 2 - pH = 4) que corresponde a la zona donde su dismutación es lenta. La química del Uranio V es mal conocida ya que es casi imposible obtener soluciones estables de Uranio V puro.

El Uranio VI en la forma de U^{6+} no se conoce, pero sí en la forma hidrolizada UO_2^{2+} color amarillo-verdoso aún en medios muy ácidos. El grado de oxidación VI ha sido el más estudiado y es el mejor conocido. La hidrólisis del Uranio VI da las especies UO_2OH^+ , $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ y $(UO_2)_3(OH)_5^+$. Las propiedades del Uranio hexavalente son semejantes a las del Molibdeno o Tungsteno hexavalente.

Se han usado tres modelos diferentes para explicar la complicada hidrólisis del Uranio en solución; cada modelo tiene su propio diagrama de existencia para cada especie del Uranio en función del pH. La concentración total del Uranio es so

lución determina fuertemente el modelo a escoger.

Sea cual sea el modelo se puede decir que:

- En medio ácido (por abajo de $\text{pH} = 2$) sólo existe UO_2^{2+} en solución.
- En medio ligeramente ácido (de $\text{pH} = 2$ a $\text{pH} = 5$ ó 7) el Uranio predomina en estado hexavalente en forma de una mezcla de especies hidrolizadas más o menos polimerizadas.
- En medio aún más alcalino puede predominar una especie polimerizada cuya naturaleza varía según el modelo propuesto.

Dependiendo del medio en el que se encuentra disuelto el Uranio es posible obtener o no un precipitado de Uranio a pH alcalino.

La facilidad según la cual las diversas especies de Uranio -- tienden a formar complejos es:



Los complejos de U (III) y U (V) son débiles y poco estables.

Los complejos de U (IV) y U (VI) fueron muy estudiados y son los más estables, el U (VI) forma numerosos complejos mixtos.

El Uranio forma sales como son los arseniatos, carbonatos, -- ferrocianuros, fluoruros, fosfatos y oxalatos de Uranio. To dos estos compuestos dependen fuertemente del pH .

H. Usos del Uranio.

El Uranio metálico, así como sus compuestos, se emplean como combustibles para el uso de reactores de fisión nuclear.

II.3 METODOS DE SEPARACION APLICABLES AL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS Y AL URANIO EN EL PROCESO DE RECUPERACION DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR.

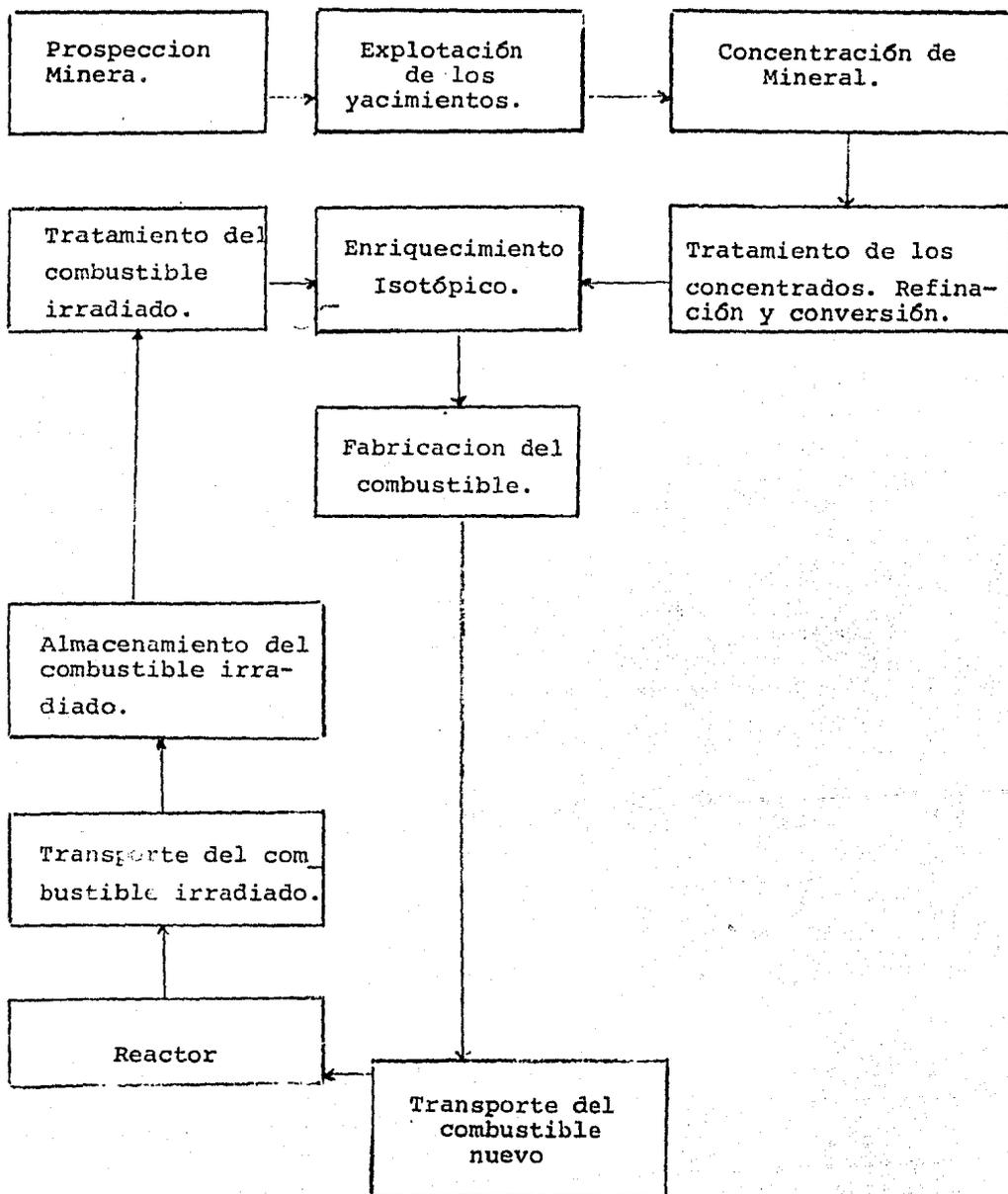
I. Ciclo del combustible nuclear.

El ciclo del combustible nuclear, desde la extracción del mineral hasta la recuperación del Uranio y Plutonio que provienen de los combustibles irradiados en el reactor nuclear, se muestra en el esquema I.1.

En este esquema podemos observar en forma directa las diferentes etapas dentro del proceso en donde se involucra una operación de transferencia de masa, a saber:

- a). El tratamiento del mineral de Uranio, para obtener concentrados de este mineral.
- b). El tratamiento del concentrado de Uranio para obtener el Uranio refinado o los óxidos destinados a la fabricación de combustibles nucleares por lo que se busca su separación de las tierras raras. Esto se debe a un fenómeno que puede originar, por sí mismo, el fracaso del proceso nuclear. Algunos isótopos de las tierras raras poseen la característica de tener una sección eficaz de captura sumamente elevada; esto los convierte en fuertes venenos de la reacción de fisión nuclear del Uranio, lo que explica la importancia de eliminar hasta las trazas de estos elementos.
- c). El reprocesamiento de combustibles irradiados para separar los productos de fisión altamente radiactivos, extrayendo el Uranio y Plutonio que pueden volver a usarse en la fabricación de nuevos combustibles, por lo que nuevamente se busca la separación de las tierras raras debido a lo anteriormente indicado y en esta ocasión también con fines comerciales pues ahora existen en mayor cantidad.

ESQUEMA I.1.
CICLO DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR



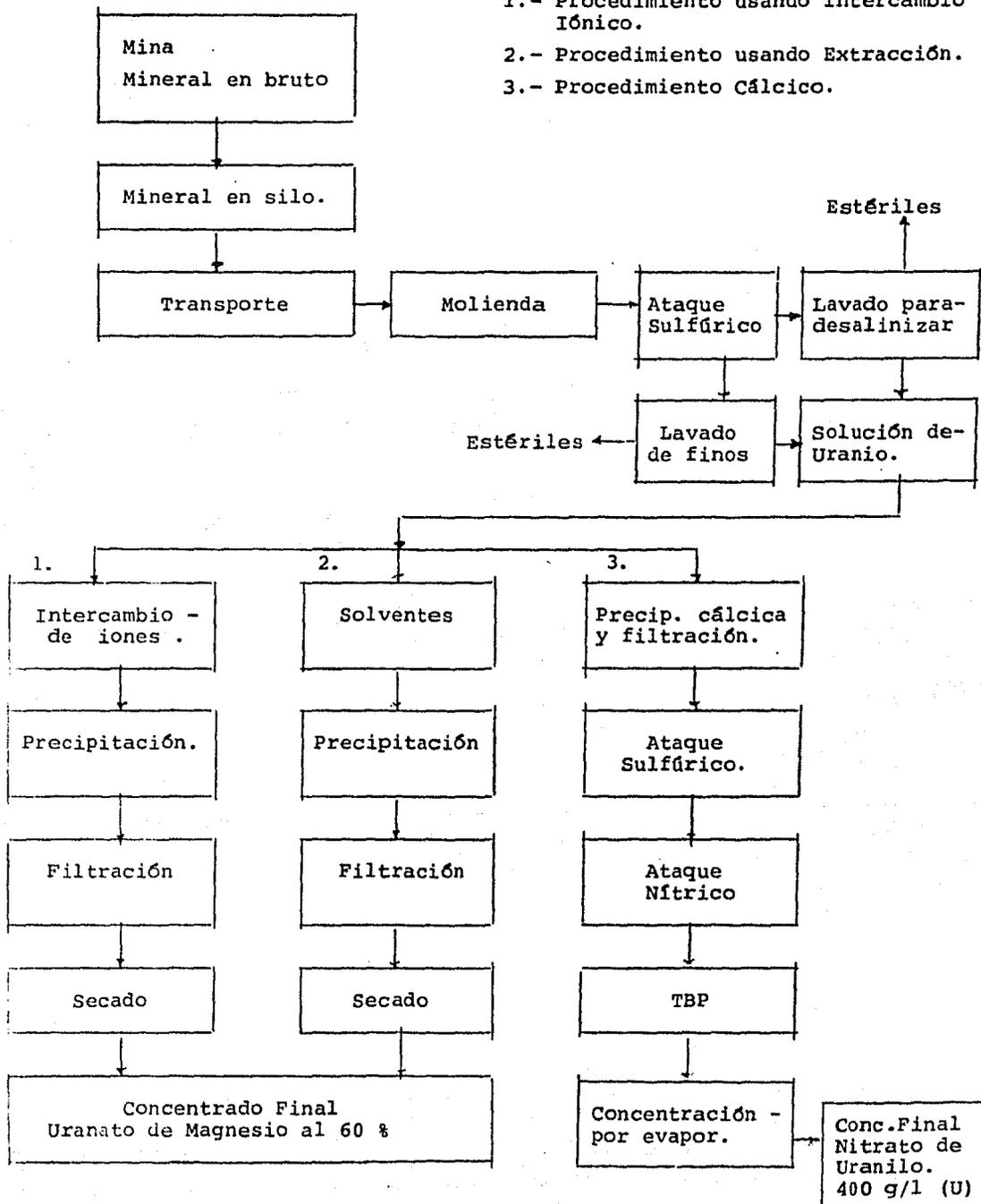
d). El tratamiento de los efluentes, es decir los desechos líquidos que son producidos en todas las operaciones del ciclo del combustible (aguas de las galerías de las minas; soluciones acuosas y orgánica de las fábricas de tratamiento, refinación y reprocesamiento; agua de los circuitos de los reactores, etc).

En el esquema I.2. se muestran los tres métodos más comunes de tratamiento para obtener, a partir de los minerales de Uranio el concentrado de este mineral, del cual y después de un enriquecimiento isotópico, se fabrica el combustible nuclear.

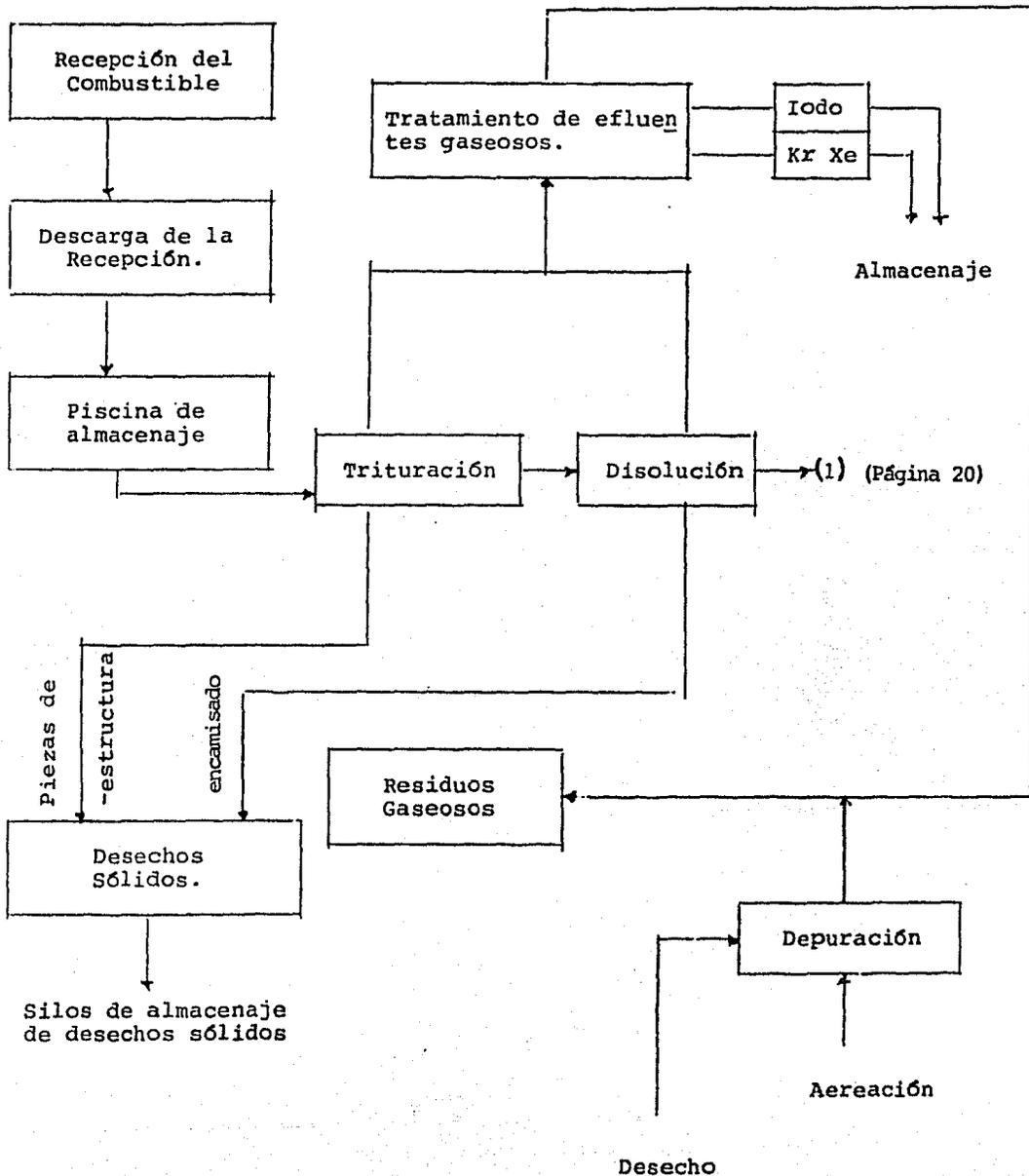
Por otro lado se detalla en el esquema I.3. el tratamiento del combustible irradiado, mostrando claramente la enorme eficiencia existente en los procesos nucleares para obtener energía.

ESQUEMA DEL TRATAMIENTO DE MINERALES DE URANIO

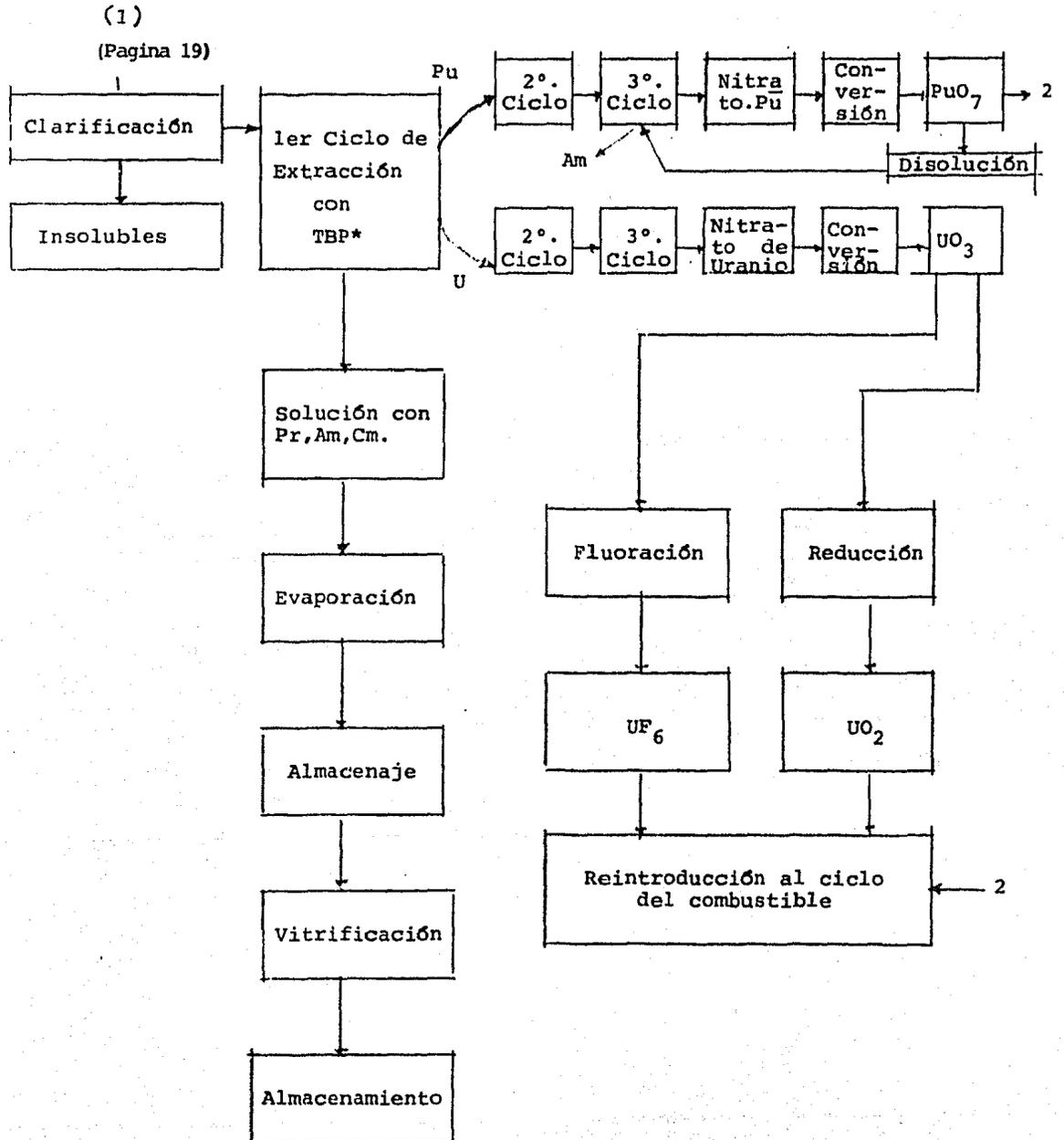
- 1.- Procedimiento usando intercambio iónico.
- 2.- Procedimiento usando Extracción.
- 3.- Procedimiento Cálxico.



ESQUEMA I.3.
TRATAMIENTO DEL COMBUSTIBLE IRRADIADO



ESQUEMA 1.3.
TRATAMIENTO DE COMBUSTIBLE IRRADIADO.



* TBP-tributilfosfato.

J. Métodos generalizados de separación para tierras raras y Uranio.

El aislamiento de las tierras raras como grupo no es difícil, pero la separación de cada elemento es extremadamente complicada lo que, entre otras causas, justifica el elevado costo de estos elementos. Cuando la materia prima tiene cantidades substanciales de Ce, la mezcla de tierras raras es tratada primero para remover el Ce por oxidación al estado tetravalente y la mezcla resultante es separada en subgrupos.

Todos los procedimientos de separación se basan en ligeras diferencias en las propiedades de las sustancias a separar; -- cambios en la solubilidad de los precipitados, formación de complejos, valencias anormales, etc.

El método más antiguo de separación, la cristalización fraccionada, se basa en un cambio gradual de solubilidad de compuestos similares dentro del grupo; aún siendo un método simple, consume mucho tiempo y usa grandes equipos. Además, la efectividad de cada etapa disminuye conforme se reduce la concentración de los elementos a separar.

Los métodos de cristalización fraccionada han sido modernizados por la introducción de diferentes acomplejantes en la mezcla. Esto acelera considerablemente el procedimiento de separación donde las propiedades específicas de cada elemento se acentúan en los compuestos complejos. Con tales métodos, es fácil aislar al Y de una mezcla de tierras raras más pesadas y obtener subgrupos más pequeños; del Lu al Ho y del Dy al Gd. Los mejores resultados se obtienen usando como agentes precipitantes al oxalato de amonio, ferrocianuro potásico y adsorbentes como las resinas.

También se usan métodos electroquímicos como procesos de sepa

ración en la obtención de amalgamas de Samario, Europio e - - Yterbio. Sin embargo, este método involucra un gran gasto - de energía y condiciones de operación rigurosas por los eleva dos potenciales de oxido-reducción que presentan los lantáni - dos.

El método más efectivo usado en la actualidad es el cromato- gráfico, usado en la producción preperativa de los elementos - del grupo del Ytrio bajo requerimientos altos de pureza.

Normalmente el proceso se efectúa a temperatura ambiente, sin que se caracterice el grado de separación como función de la - temperatura. En este método se emplea una resina de grano - grueso, compensando la baja separación por un aumento en el - número de platos. Por encima de los dos métodos anteriores, de caracter discontinuo, el proceso semicontinuo de la cromatografía mejora notablemente los costos.

El primer paso en la separación de la mezcla total de tierras raras generalmente produce mezclas binarias o ternarias y con centrados enriquecidas de tierras raras con la pureza satis - factoria en diferentes etapas del proceso.

Actualmente se usa como eluente " acomplejante " en los proce - sos de intercambio iónico al EDTA (ácido etilendiamino tetra - cético) y al NTA (ácido nitriloacético) en substitución - del ácido cítrico usado con anterioridad. La recuperación - de los lantánidos y Uranio a partir del eluente se logra nor - malmente por precipitación.

Otro procedimiento que puede ser usado para efectuar la sepa - ración que nos ocupa es la extracción con solventes. Usa - mos extractantes organofosforados (ésteres neutros o ácidos - del ácido ortofosfórico y sus derivados) que logran la extrac - ción por un mecanismo mixto de solvatación y acomplejación .

El solvente por excelencia de la industria nuclear es el TBP- (tributilfosfato).

En este proceso, la extracción de tierras raras y Uranio se puede manipular selectivamente usando el parámetro que rige la separación. El costo primordial del proceso radica en el costo del solvente. Sin embargo, este inconveniente se puede superar por recuperación del mismo mediante ciclos auxiliares y recirculaciones. El proceso es continuo y fácilmente asimilable al esquema que se usa en la actualidad para una planta nuclear.

Debido a que la mezcla original contiene gran cantidad de componentes con propiedades características muy semejantes, los procesos comerciales para la obtención de cada componente aislado de los demás, se sujeta a un control riguroso, continuo y automático.

Para hacer la elección del proceso de separación más viable aplicable al caso que nos ocupa, observamos que:

- a). La precipitación que presenta carácter discontinuo, favorece la contaminación ya que el fenómeno de coprecipitación es inevitable y es un proceso caro por el gasto excesivo en reactivos no recuperables.
- b). El proceso electroquímico también es caro (gastos de corriente eléctrica y amalgama base para el depósito) y discontinuo.
- c). En el tratamiento del combustible irradiado (Esquema I.3) se ataca la separación del Uranio y el resto del grupo de los Actínidos (serie 5_f) empleando como agente extractante al TBP. Cabe aclarar que los únicos elementos extraíbles de este grupo son el Uranio, el Plutonio, el Ameri

cio y el Curio.

- d). Las resinas de intercambio iónico son ampliamente usadas en los procesos de separación para la industria nuclear. Se trata de un método sumamente importante para la separación comercial preparativa de tierras raras con gran pureza. El costo principal del proceso radica en la inversión inicial, ya que el eluente puede ser recuperable.

Debido a lo anterior, se estudian como únicas posibilidades viables de aplicación el intercambio iónico con resinas y la extracción con solventes, eliminando cualquier otra posibilidad. Se recomienda una ligera modificación al ciclo del combustible irradiado mostrado en el esquema I.3 cambiando las condiciones de operación en alguna de las etapas comprendidas en el tren de ciclos de extracción con TBP para después lograr una separación fina usando intercambio iónico. Gracias a lo anterior no se elevarían demasiado los costos, obteniéndose un importante subproducto industrial: las tierras raras.

K. Extracción por solventes.

Cuando se pone en contacto una fase acuosa conteniendo sales minerales con una fase orgánica inmisible, puede extraerse el metal en la fase orgánica. Esta distribución del metal es caracterizada por un coeficiente de distribución que depende de la relación de equilibrio del metal entre la fase orgánica y la acuosa.

Este coeficiente es independiente de la relación de volumen de las fases y en un amplio rango, de la concentración inicial del metal. La relación de los coeficientes de distribución de dos metales da el factor de separación para ambos, lo que caracteriza la facilidad de su separación.

Los sistemas más comunes de extracción son:

- a). Extracción de moléculas simples. (orgánicas o minerales).
- b). Extracción directa o provocada por sales minerales.
 - Extracción directa.
 - Extracción provocada por un solvente o reactivo oxigenado.
 - i). Extracción de sales con solventes oxigenados (éteres cetonas y alcoholes).
 - ii) Extracción de sales con solventes-reactivos (TBP).
- c). Extracción de complejos minerales aniónicos asociados a los cationes orgánicos.
 - Extracción de ácidos halometálicos.
 - Extracción por aminas y sales de amonio cuaternario.
- d). Extracción de compuestos orgánicos de metales.
 - Extracción de sales orgánicas (carboxilatos, sulfonatos, fosfatos y tetrafenilboratos).
 - Extracción de quelatos.
 - Extracción de alquilfosfatos.

Para facilitar el trabajo con mezclas no caracterizadas cuya composición es muy variada, se usa la constante condicional - del metal a extraer KD , definida como:

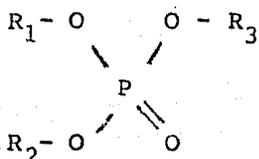
$$KD = \frac{[\text{Concentración metálica total en la fase orgánica}]}{[\text{Concentración metálica total en la fase acuosa}]}$$

La función que relaciona esta constante con la temperatura y la presión depende fuertemente de la composición en cada caso y no es conocida para ningún sistema en la actualidad. Por lo anterior se hace necesaria su determinación experimental para cada caso específico sin que se pueda extrapolar su valor a otras condiciones.

En la mayoría de los modelos que explican los mecanismos de extracción, se puede observar:

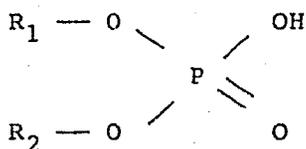
- Se desprecia cualquier equilibrio secundario de interferencia sobre el equilibrio principal (de extracción) -- por lo cual la constante condicional de extracción es independiente del pH, de la concentración del metal y de -- otros parámetros de la mezcla como la fuerza iónica de la misma.
- Se desprecia la formación de entidades poliméricas para el metal, las cuales se obtienen bajo concentraciones elevadas del mismo.

Para el caso que nos ocupa, solo opera la segunda restricción y se usará TBP (tri-n-butilfosfato) como reactivo extractante el cual pertenece a la familia de los alquil-fosfatos con estructura general:

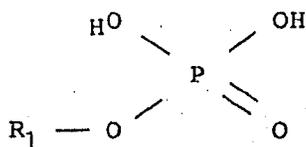


Trialkilfosfatos

Nota: Para el TBP $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; n-butilo



Dialquilfosfatos

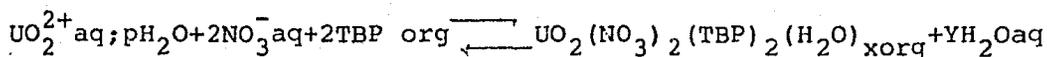


Monoalquilfosfatos

La extracción con TBP de soluciones concentradas en nitratos - de Uranio y lantánidos se efectúa por la formación de comple-- jos solvatados Metal-Nitratos-TBP. El intervalo de concentra-- ción de nitratos usado en la extracción (de 0 a 20M) com-- prende una amplia zona en la que no se puede considerar al me-- dio como acuoso ($\approx 2 - 20$ Molar). En este proceso de sepa-- ración se puede emplear alguna sal como el KNO_3 o bien directa-- mente el HNO_3 ya que los medios muy ácidos favorecen la extrac-- ción.

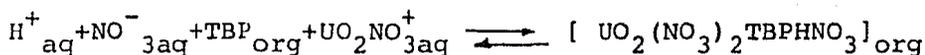
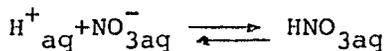
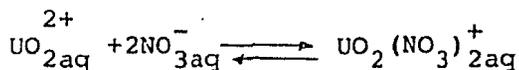
Normalmente se acepta como muy probable la formación del com-- plejo solvatado hipotético $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{ TBP}$ para todas las -- tierras raras bajo cualquier concentración total de HNO_3 . En cambio para la extracción del Uranio; los mecanismos de sol-- vatación dependen de la concentración total del ácido.

Para medios diluidos en HNO_3 , el equilibrio de reparto es:



Para medios concentrados, son tres los equilibrios predominan--

tes:



Los coeficientes de distribución para la extracción de Lantánidos y Uranio son función de la concentración de HNO_3 , y no se ven afectados por la concentración total del metal en solución. Por esta razón, podemos usar este método para la separación selectiva de cada una de estas especies metálicas.

En algunas ocasiones, la selección de las condiciones adecuadas de concentración de HNO_3 es acompañada por el deterioro en el potencial diferencial del extractante. Esto se puede atenuar diluyendo el TBP con solventes inertes como la querosina. En estos casos el coeficiente de distribución de los lantánidos disminuye proporcionalmente con el cubo de la concentración del TBP en fase orgánica.

También se puede usar otro tipo de ésteres del ácido fosfórico; los ésteres ácidos tienen una gran capacidad de extracción por lo que se puede trabajar en soluciones moderadamente ácidas.

En general, para una separación suficientemente completa de dos elementos por extracción en una sola etapa, el factor de separación de estos elementos no debe ser menor de 100. Esto muestra que los lantánidos adyacentes entre sí sólo pueden ser separados adecuadamente usando un equipo de extracción de multietapa. En la mayor parte de los casos es posible lograr la separación de los lantánidos en dos subgrupos;

el de Ytrio y el del Cerio. Una separación más fina origina un problema más complicado.

En las figuras K.1 y K.2 se dan los valores de las constantes de reparto para todas las especies en estudio y en una amplia gama de concentración de HNO_3 .

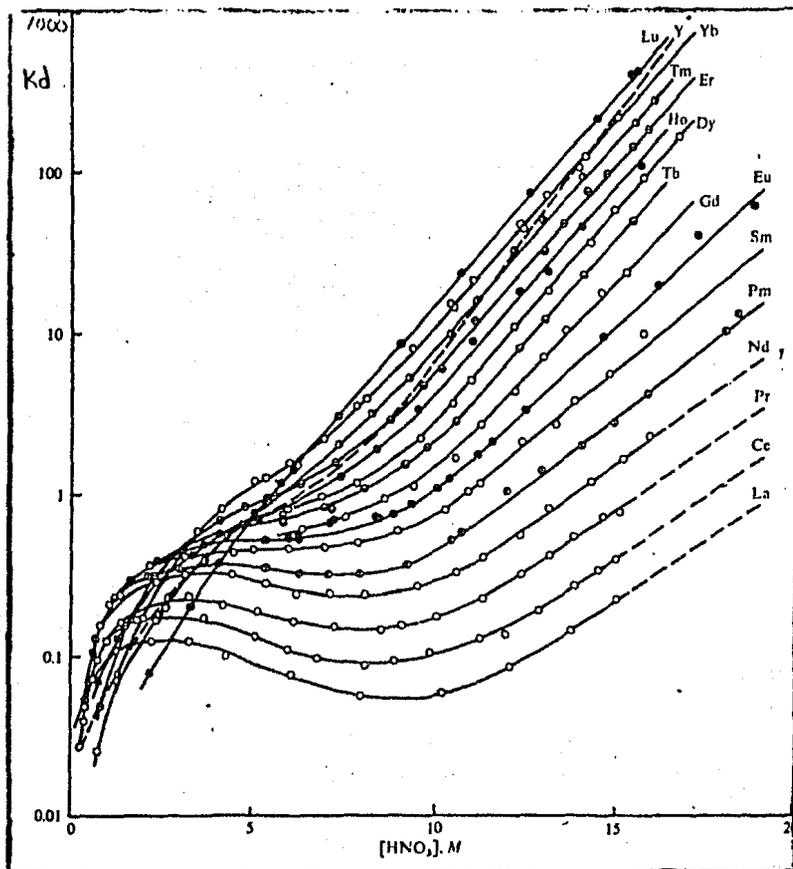


FIGURA K.1

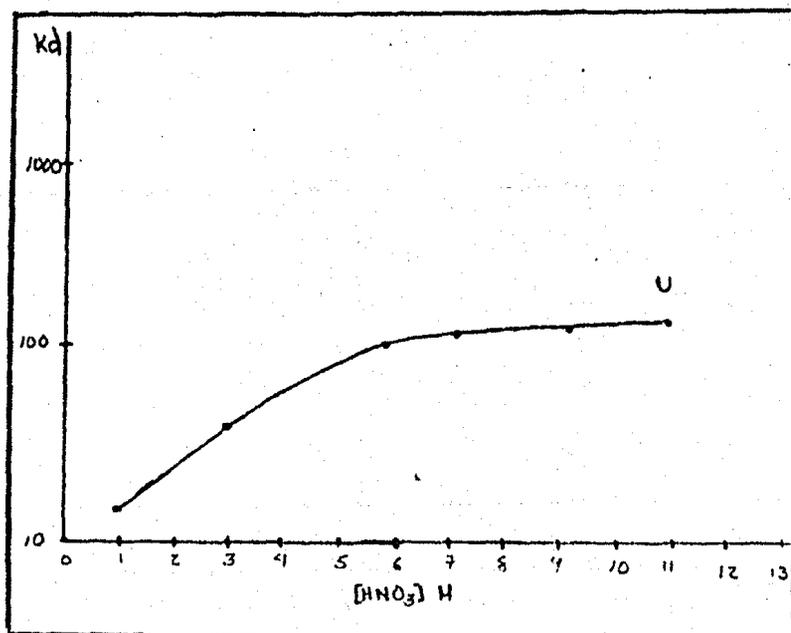
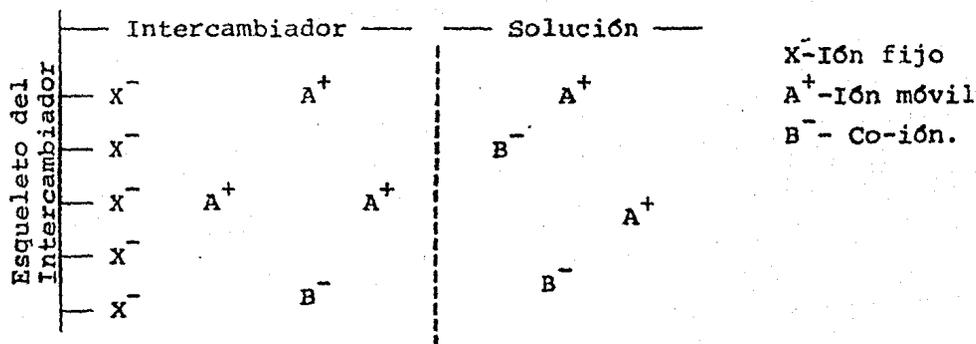


FIGURA K.2

L. Intercambio Iónico.

Un Intercambiador de iones consiste de un polímero de alto peso molecular, insoluble y permeable a la solución con la que se efectúa el intercambio. El esqueleto del polímero contiene grupos funcionales llamados iones fijos y otros llamados móviles que se intercambian con iones de la solución (siempre debe conservarse la carga neutra total dentro del intercambiador y fuera de él).

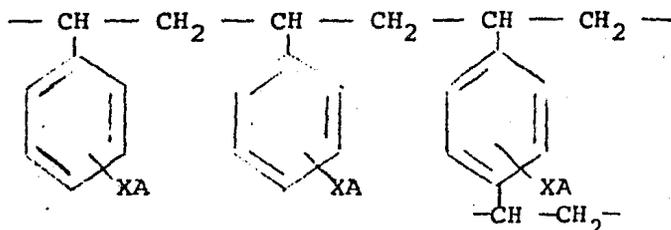
Cuando el intercambiador está en contacto con una solución electrolítica, adsorbe moléculas del solvente y iones con el mismo tipo de carga que los iones fijos; a estas especies se les conoce como co-iones. Lo anterior se puede esquematizar como sigue:



Podemos notar que no existen límites bien definidos entre la solución electrolítica y la solución dentro del intercambiador. Normalmente, la penetración de los co-iones en el intercambiador es pequeña y puede ser ignorada en la mayoría de los casos, con excepción de medios muy concentrados.

Los principales tipos de intercambiadores usados en la industria son las resinas, las cuales consisten de estructuras " cruzadas " de copolímero de estireno y divinilbenceno cuya-

estructura es:



X ión fijo
A contraión

Los principales grupos funcionales que hacen las veces de ión fijo son:

- SO_3H Para resinas fuertemente ácidas de intercambio catiónico.
- $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ } Para resinas fuertemente básicas de
- $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OHCl}$ } intercambio aniónico.
- $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ Para resinas quelatantes.

Estas resinas son químicamente estables y sus partículas son esferas perfectas ya que se polimeriza al estireno y divinilbenceno como gotas líquidas suspendidas en una solución diluida de un agente superficial químicamente activo.

Para un intercambio iónico con flujo gravitacional, el tamaño de las partículas abarca un rango de .08 - .15 mm. Una variable importante es el grado de entrecruzamiento del polímero, lo cual se expresa como el porcentaje de divinilbenceno - (DVB) en la mezcla original del copolímero; el valor más ampliamente usado es 8%. Entre más grande sea el grado de entrecruzamiento mayor es la selectividad y menor la captación de agua al pretratarla lo que favorece determinado tipo de iones móviles en la separación.

También se deben considerar los límites de inactividad química de la resina. A 100°C, las resinas con grupo ácido sulfúrico intercambiadoras de cationes, se descomponen muy lentamente a su forma hidrogenada para producir ácido sulfúrico y romper las cadenas cruzadas de la resina. Las resinas que contienen grupos de amonio cuaternario se descomponen rápidamente a más de 50°C. La mayor parte de las resinas pueden ser atacadas por agentes oxidantes fuertes como el peróxido de hidrógeno concentrado.

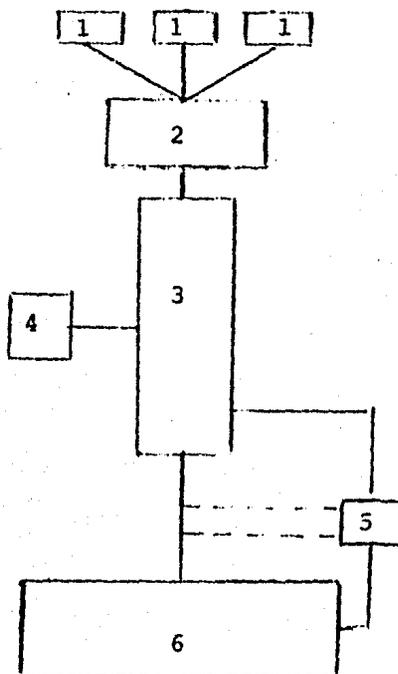
Una clase importante de resinas de intercambio iónico tienen esqueleto polimérico alifático con grupo funcional ($-COO^-$); su capacidad de intercambio es muy alta (≈ 10 meg/g) y presentan gran afinidad por iones divalentes siendo útiles para la recuperación de trazas de metales pesados.

Muchas resinas se obtienen por reacciones de condensación y su forma es granular usándose con fines especiales como los análisis radioquímicos.

En la mayor parte de las separaciones mediante resinas de las tierras raras se logran muestras con una pureza del 99.9% por lo que es un método muy importante para la separación de pequeñas cantidades de mezclas de isótopos radiactivos y la remoción de trazas de tierras raras en soluciones diluidas.

Los dos procesos comunes para operar las columnas de intercambio iónico son el continuo y el semicontinuo. En el primer caso se opera a contracorriente y a flujo constante la mezcla líquida y el lecho de la resina, mientras que el segundo caso se trabaja a flujo constante la muestra problema hasta saturación de la resina para regenerarla posteriormente. Normalmente se emplea el método semicontinuo.

El esquema de operación es el siguiente:



1. Receptor o almacén de la muestra.
2. Control y distribuidor de flujo.
3. Columna de intercambio iónico.
4. Control de Temperatura.
5. Monitor para el análisis de resultados
6. Fraccionador de - - muestras.

La separación de pequeñas cantidades de lantánidos es necesaria en trabajos con mezclas radiactivas, fragmentos o residuos de fisión nuclear, preparación de radioquímicos puros y para análisis por activación, por lo que se necesita alcanzar una buena separación. Esto hace necesario el uso de un gran número de etapas en equilibrio. La efectividad de la separación se determina según el factor de separación de las especies involucradas el cual es función de los coeficientes de distribución de las mismas.

La variación de la temperatura tiene un doble efecto sobre los procesos de intercambio: afecta la cinética del proceso de transferencia de masa y la velocidad de formación del complejo en solución.

Por otro lado, para cada combinación de factores de separa - -

ción hay un cierto límite en la velocidad de flujo de la fase líquida con respecto a la estacionaria, fuera del cual la eficiencia de la separación disminuye rápidamente al aumentar el flujo. Adicionalmente, existe un límite en la cantidad de muestra a separar fuera del cual y aún dentro de la capacidad de intercambio de la resina carecen de sentido los factores de separación. Esta es la razón por la cual se divide la separación de cualquier mezcla problema en dos grandes grupos; el caso de trazas y el de grandes cantidades de muestras.

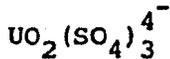
En la separación de mezclas donde un componente es el predominante, los elementos que son eluidos antes que el componente principal separan perfectamente bien entre sí, mientras que el resto no. Este hecho es observado preferentemente en la separación de mezclas radiactivas donde el elemento más próximo al predominante no se separa eficientemente de él. La separación de dos elementos con coeficientes de distribución -- próximos y cantidades semejantes es muy pobre. En consecuencia es común observar como, bajo determinada concentración total, la separación es satisfactoria, mientras que para otra no lo es.

Al igual que en la extracción, nosotros podemos manipular -- las condiciones que permitan los resultados deseados. Para lograr lo anterior se necesita un esquema de reparto, como -- ejemplo de lo anterior estudiamos la fijación de sulfato de uranilo por un intercambiador de aniones.

| Resina (NR_3^+). | Solución |
|------------------------|-------------|
| Especies | Especies |
| UO_2SO_4 | UO_2^{2+} |
| $UO_2 (SO_4)_2^{2-}$ | UO_2SO_4 |

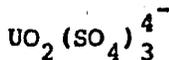
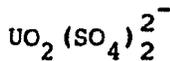
Resina (NR₃⁺).

Especies



Solución

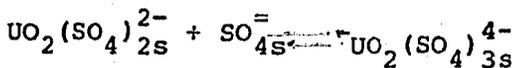
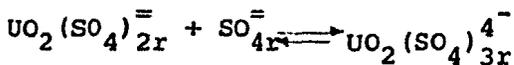
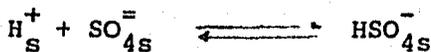
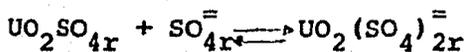
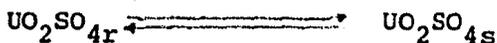
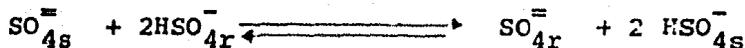
Especies



EQUILIBRIOS

RESINA

SOLUCION



III. SIMULACION DE UN PROCESO DE EXTRACCION DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE CONCENTRADOS DE URANIO.

M. Modelo matemático general.

A continuación se presenta el modelo matemático de un proceso de extracción entre dos fases líquidas inmiscibles entre sí; el TBP y una solución acuosa de HNO_3 . Las especies que sufren reparto entre ambas fases son sólidos disueltos proveniente del combustible irradiado para dos tipos de reactores nucleares distintos.

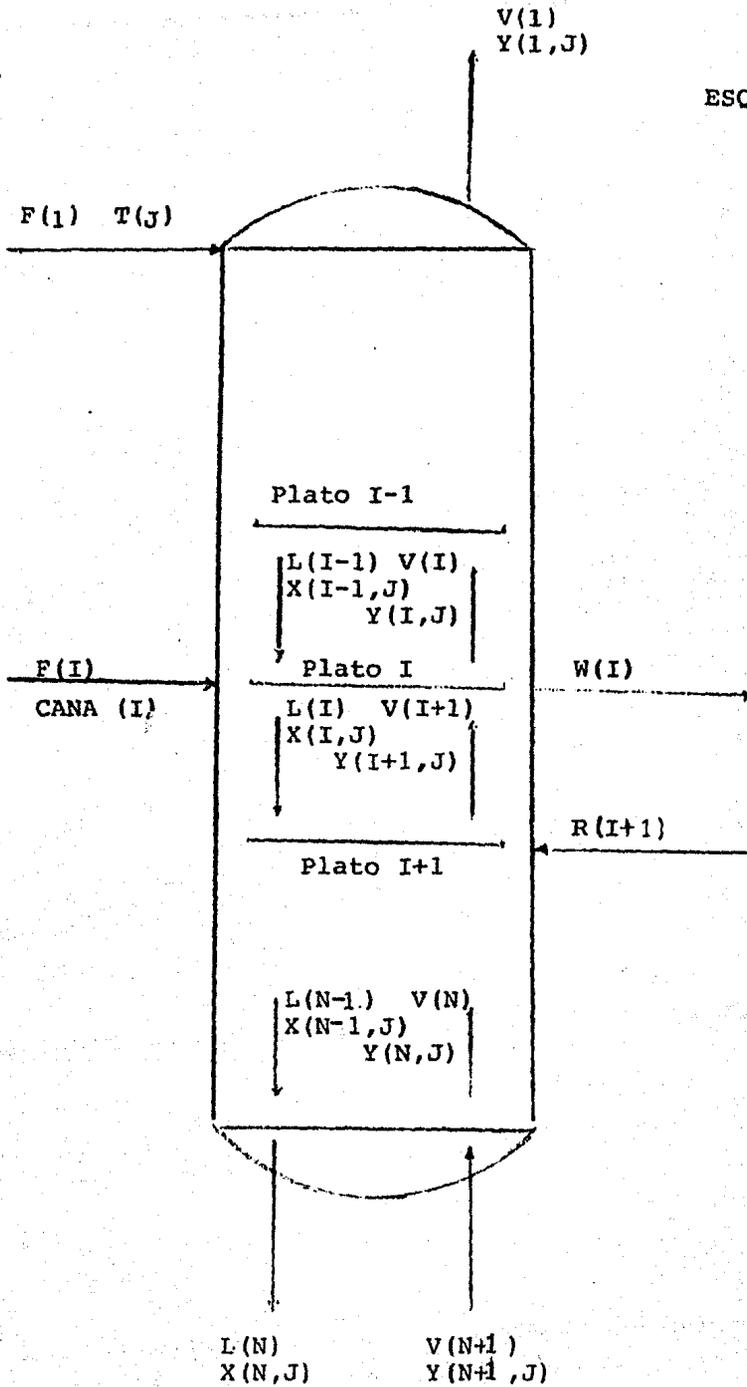
Por cada 100g de material de desecho radiactivo disuelto en un litro de solución, se obtiene la siguiente composición original.

| Componente | Reactor grafito-gas. | Reactor de neutrones |
|----------------|----------------------------|--------------------------------|
| Símbolo Nombre | Concentración; Molar | rápidos, Concentración; Molar. |
| Y Ytrio | 1.988764×10^{-4} | 6.516854×10^{-4} |
| La Lantano | 1.0071942×10^{-4} | 1.992806×10^{-3} |
| Ce Cerio | 2.857143×10^{-4} | 4.4286×10^{-3} |
| Pr Praseodimio | 9.92908×10^{-5} | 1.9149×10^{-3} |
| Nd Neodimio | 3.2639×10^{-4} | 4.375×10^{-3} |
| Pm Prometio | 3.741497×10^{-5} | 5.5578×10^{-4} |
| U Uranio | 8.08823×10^{-2} | 0.30168 |

Para resolver estos problemas (dos separaciones) pensamos en un proceso de extracción a contracorriente de multietapa con alimentaciones y extracciones laterales como el mostrado en el esquema M.1.

El proceso general a usar posee las siguientes característi--

ESQUEMA M. I.



cas:

- a). Las concentraciones se darán siempre en molaridades, o sea; para todo plato "I" en la columna y componente "J" de la mezcla la composición del extracto $Y (I, J)$ y del refinado $X (I, J)$ estarán dadas en Moles/l.
- b). Los flujos volumétricos se darán en las siguientes unidades; para todo plato "I" en la columna el flujo de alimentación $F (I)$ y el flujo del extracto del refinado $L (J)$ estarán dados en l/seg.
- c). Todos los coeficientes de distribución son condicionales y relacionan la concentración total de la especie correspondiente en ambas fases, ésto es:

$$KD (I, J) = Y (I, J) / X (I, J) \quad \text{Para todo plato I y componente J.}$$

Este coeficiente de distribución es función de la concentración de HNO_3 existente en la fase acuosa.

- d). Se desprecia cualquier fenómeno de difusión entre las fases orgánica (TBP) y acuosa ($H_2O + HNO_3$) considerándolas totalmente inmiscibles entre sí.
- e). Se emplea una sola alimentación de la muestra problema -- con flujo $F (I)$ y composición $T (J)$ para todo componente "J" en la mezcla original.
- f). Las alimentaciones laterales podrán introducirse en cualquier plato de la columna y consistirán de HNO_3 diluido en agua, con flujo volumétrico $F (I)$ y concentración CANA (I) de ácido nítrico para la alimentación lateral localizada en el plato I.

- g). Los productos laterales podrán extraerse de cualquier plato de la columna, tendrán un flujo volumétrico $W(I)$ y su composición corresponderá a la del extracto encontrado en el " I-ésimo " plato donde se localiza la extracción lateral.
- h). Los productos laterales obtenidos se someten a una etapa de extracción con H_2O para recuperar el solvente que puede ser regresado a la columna con un flujo $R(I)$ en el " I-ésimo " plato y obtener por otro lado el lantánido en solución acuosa de donde es fácilmente recuperable la sal del elemento correspondiente.

Se almacenan los datos experimentales necesarios (KD-VS- Concentración molar de HNO_3) para todos los componentes, a partir de los cuales se genera, por interpolación, el valor de KD correspondiente a cada valor de concentración de HNO_3 .

La torre de extracción será dividida en zonas. Una zona será aquella parte de la torre comprendida entre una alimentación lateral (incluyendo el plato de la alimentación) y la recirculación de solvente regenerado inmediata inferior (incluyendo el plato de la recirculación). Esta división tiene como base la discontinuidad que se presenta entre el plato " I-ésimo " en que se extrae un producto lateral y el plato " (I + 1)-ésimo " en que se recircula solvente recuperado prácticamente puro.

El modelo matemático del proceso de separación se basa en la constancia del flujo de las fases inmiscibles entre sí para cada zona y el balance de materia por componente para cada plato de la columna, comenzando por el número uno (parte superior de la zona) y terminando por el " n-ésimo " plato (parte inferior de la zona).

Se usan como datos fijos para el algoritmo de cálculo en cada zona; el número de platos de la zona, el número de componentes de la mezcla, la relación de flujo volumétrico entre el solvente y el refinado, la composición de la mezcla original para todos los componentes y la concentración de HNO_3 .

Se supone para cada cálculo un valor de $Y(1, J)$ para todo componente "J" en la mezcla. Hecho esto, y usando la constante condicional de distribución, se obtiene el valor de $Y(2, J)$ para todo "J" componente. El cálculo se repite hasta llegar al "N-ésimo" plato donde $X(N, J)$ para todos los componentes da la composición del refinado de esta zona, que mediante una dilución constituye la alimentación de la siguiente. Al llegar a la última sección de la torre estos valores dan la composición del producto refinado.

A la vez que se obtienen todos los valores de $X(N, J)$, simultáneamente se obtienen los valores de $Y(N+1, J)$ para todo componente los cuales para todas las zonas deben ser muy próximos a cero (se usa un margen de error o tolerancia como aproximación para tal efecto). En caso de que esto ocurra se acepta como adecuada la suposición hecha para el componente "J" del valor de $Y(1, J)$, en caso contrario se supone un nuevo valor de $Y(1, J)$ para el componente en el cual la aproximación a cero del correspondiente $Y(N+1, J)$ no fué aceptable.

Se repite el proceso de suposición de $Y(1, J)$ hasta que la aproximación a cero de $Y(N+1, J)$ para todo J sea aceptable.

El algoritmo es igual en cada una de las zonas por separado, tomando como alimentación para la zona el refinado diluido en proporción conocida de la zona anterior (esta dilución ocu--

re por la adición de una solución de HNO_3 como alimentación lateral el primer plato de la zona) con excepción de la primera sección en que la alimentación tiene la composición de la mezcla problema.

En el caso que nos ocupa existen ciertas limitaciones impuestas al método de resolución del problema general de extracción líquida dentro de las cuales podemos destacar las siguientes:

- a). Las separaciones aquí tratadas involucran concentraciones muy diferentes entre sí (trazas de tierras raras frente a concentrados de Uranio). Por esta razón fué preciso usar en el cómputo del programa doble precisión ya que el balance de materia se veía seriamente afectado al perder la máquina cifras significativas durante el balance de materia por plato y por componente.

Se sabe que generalmente dentro del campo de aplicación de la ingeniería química no se registran más de dos o tres cifras decimales y aún tratándose de la ingeniería nuclear, la cual se caracteriza por sus altas necesidades de precisión, la cifra se aumenta a lo más a seis. Por lo tanto la necesidad de usar doble precisión (25 cifras decimales) no radica en la elevación de una precisión del todo innecesaria, sino en la importancia de trabajar de acuerdo a la Ley de la Conservación de la Materia.

Es necesario estar consciente de que este problema no se presentaría si las especies involucradas se encontrasen en concentraciones del mismo orden de magnitud.

- b). La convergencia del método, para algunos componentes, es extremadamente lenta ya que el gradiente de $Y (1, J)$ tiene un valor aproximado de 10^{-13} lo que provoca un gran error al efectuar la siguiente suposición.

Este fenómeno se presenta a bajas concentraciones de HNO_3 (cercanas a 1 Molar) donde las constantes condicionales de reparto (KD) tienen un valor muy bajo ($\approx 0.15M$), acentuándose en los componentes cuya constante KD es la menor para este valor de concentración de HNO_3 .

Este problema se resuelve introduciendo en el algoritmo solamente una pequeña modificación que permite, a partir de un solo valor supuesto de $Y(1, J)$ obtener el valor correcto del mismo con una aproximación dada por la tolerancia o error. Esta única suposición puede ser cualquiera sin que su mayor o menor proximidad al valor adecuado afecte el resultado final.

Usando el único valor supuesto de $Y(1, J)$ se calcula el correspondiente valor $Y(N+1, J)$ hecho lo cual el modelo cambia, automáticamente, el valor supuesto de $Y(1, J)$ en un 1% para calcular el correspondiente valor de $Y(N+1, J)$; con los datos generados se estima la pendiente de la curva $Y(N+1, J) = f(Y(1, J))$ en la zona a estudiar. A partir de ella se obtiene el punto de coordenadas $(Y(1, J), 0)$ para una tolerancia o error (10^{-12} Molar). Las ventajas logradas son enormes ya que generalmente bastan dos iteraciones para lograr el resultado buscado contra un promedio de 30 iteraciones al usar un procedimiento de convergencia externa.

Es muy probable que para otros casos con constantes de reparto y concentraciones muy diferentes a las aquí manejadas bastará el método de suposiciones arbitrarias para lograr resultados adecuados.

A continuación se presentan dos casos de recuperación de tierras a partir de concentrados de Uranio provenientes de combustibles irradiados para un reactor gráfico-gas y otro de neutrones rápidos.

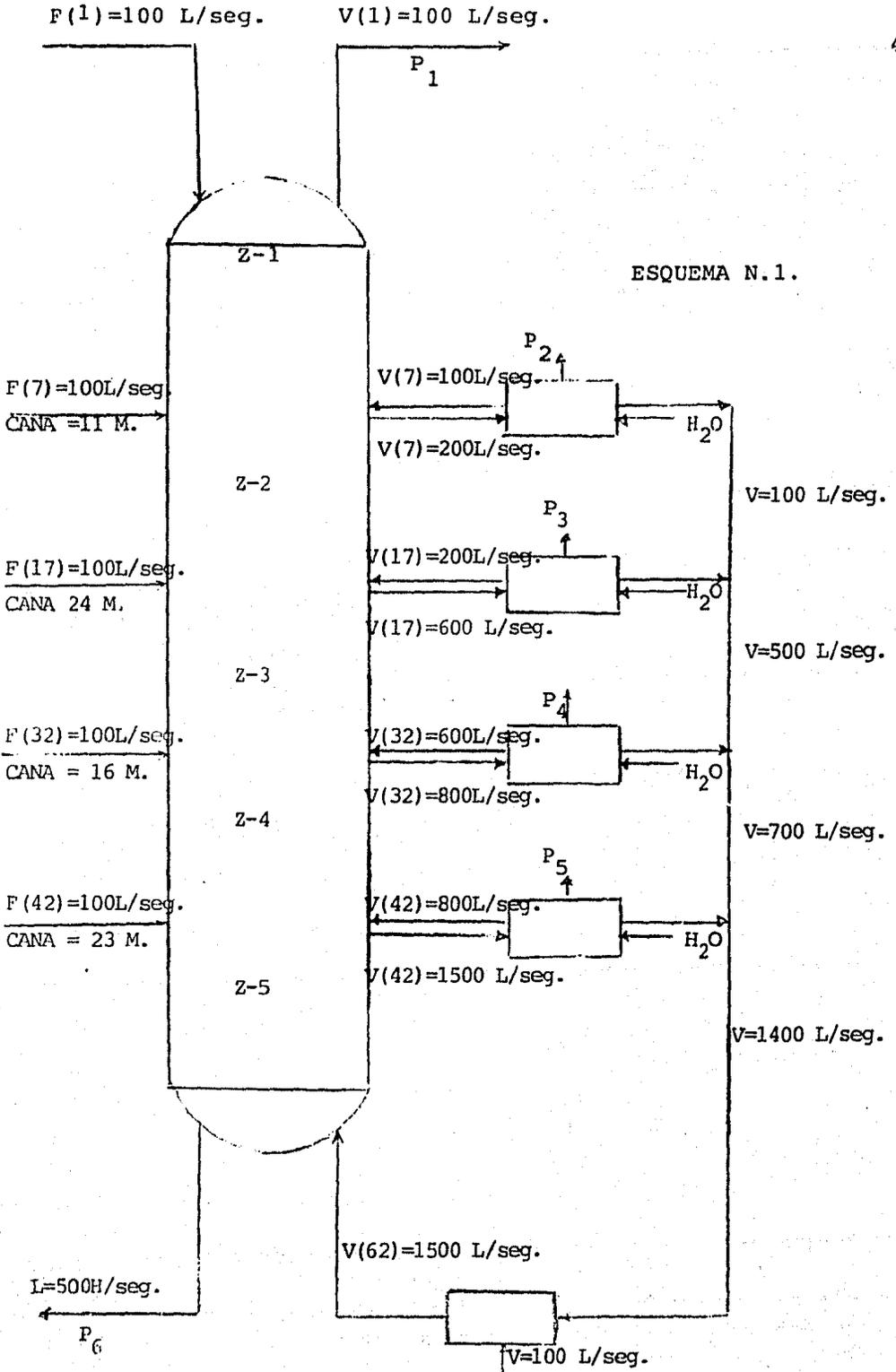
N. Reactor grafito-gas.

La alimentación a tratar presenta la composición dada en la--
pág. 37

Después de un análisis empírico de la mejor posibilidad de --
operación se propone el esquema de trabajo dado en N.1, don
de la torre de extracción presenta las siguientes caracterís-
ticas:

| Zona | Número de Platos | Relación V/L | Concentración de HNO ₃ Molaridad |
|------|------------------|--------------|---|
| 1 | 6 | 1 | 1 |
| 2 | 10 | 1 | 6 |
| 3 | 15 | 2 | 12 |
| 4 | 10 | 2 | 13 |
| 5 | 20 | 3 | 15 |

En consecuencia, nos encontramos ante una torre cuyo diseño -
comprende una relación V/L variable desde 1:1 en la parte su-
perior hasta 3:1 en la inferior lo cual, aunado al efecto de-
dilución originado al alimentar solución de HNO₃ para ajustar
la concentración de esta especie en cada zona, provocó que la
torre tenga una forma piramidal ya que los flujos manejados-
en la base son diez veces mayores que los manejados en el do-
mo de la torre. El número de platos de la torre es 61 y la-
concentración de HNO₃ a lo largo de la torre va aumentando -
primero rápidamente para después hacerlo lentamente. La fun-
damentación de lo anterior se encuentra observando las gráfi-
cas K.1 y K.2 ya que a bajas concentraciones de HNO₃ todas --
las especies, exceptuando al Uranio, tienen una constante de
reparto inferior a la unidad. Conforme aumenta la concentra-
ción de HNO₃ las especies van teniendo más afinidad al extrac-
to, lo cual es aprovechado para su separación.



Las gráficas N.2 - N.8 dan la composición para cada plato en el extracto y en el refinado, correspondiente a cada componente - de la mezcla problema a lo largo de toda la torre. En todas ellas, las curvas construidas a base de puntos corresponden a la composición del refinado ($X (I, J)$) mientras que la curva construida a base de cruces será la que dé la composición del extracto ($Y (I, J)$).

La composición aproximada a seis dígitos significativos de -- los seis productos de extracción, es la siguiente:

Producto del Domo.

| Componente | Concentración Molaridad |
|------------|---------------------------|
| Y | 1.404451×10^{-5} |
| La | 1.005179×10^{-5} |
| Ce | 3.076526×10^{-5} |
| Pr | 1.069147×10^{-5} |
| Nd | 5.925837×10^{-5} |
| Pm | 7.407806×10^{-6} |
| U | 8.088229×10^{-2} |

Corriente Lateral 1.

| | |
|----|---------------------------|
| Y | 8.14467×10^{-5} |
| Pm | 5.197448×10^{-6} |
| La | 3.686816×10^{-6} |
| Ce | 1.345168×10^{-5} |
| Nd | 3.564339×10^{-6} |
| Pr | 7.646730×10^{-6} |

| Componente | Concentración Molaridad |
|---------------------|----------------------------|
| U | 3.313686×10^{-9} |
| Corriente Lateral 2 | |
| Pm | 3.268664×10^{-6} |
| Y | 3.656414×10^{-6} |
| La | 2.4701348×10^{-6} |
| Nd | 3.161893×10^{-5} |
| Ce | 1.051881×10^{-5} |
| Pr | 6.676737×10^{-6} |
| Corriente Lateral 3 | |
| Pm | 3.651808×10^{-11} |
| La | 2.0034372×10^{-6} |
| Nd | 7.6441255×10^{-7} |
| Ce | 8.086086×10^{-6} |
| Pr | 3.250149×10^{-6} |
| Corriente Lateral 4 | |
| Ce | 6.619151×10^{-6} |
| Nd | 1.065317×10^{-9} |
| Pr | 4.829761×10^{-7} |
| La | 2.3077502×10^{-6} |

| Componente | Concentración Molaridad |
|--------------------|----------------------------|
| Producto del Fondo | |

| | |
|----|----------------------------|
| Ce | $1-913632 \times 10^{-7}$ |
| La | $3-5668862 \times 10^{-6}$ |

Nota: Toda concentración menor a 10^{-12} se omite considerando al elemento correspondiente ausente de la mezcla para efectos prácticos.

Es claro que el método de extracción no es el adecuado para obtener sustancias puras ya que en el mejor de los casos se producen componentes fuertemente contaminados, mezclas binarias o ternarias.

Como consecuencia de lo anterior, se confirma que el método de extracción Líquido-Líquido logra separar este tipo de mezclas únicamente en subgrupos sin poder funcionar como método de separación fina.

La separación del solvente y los elementos en las seis mezclas consideradas como productos se logran mediante una re-extracción usando la correspondiente corriente lateral de la torre - como fase orgánica y agua pura como segunda fase.

1×10^{11}

FIG. N. 2 URANIO

1×10^2

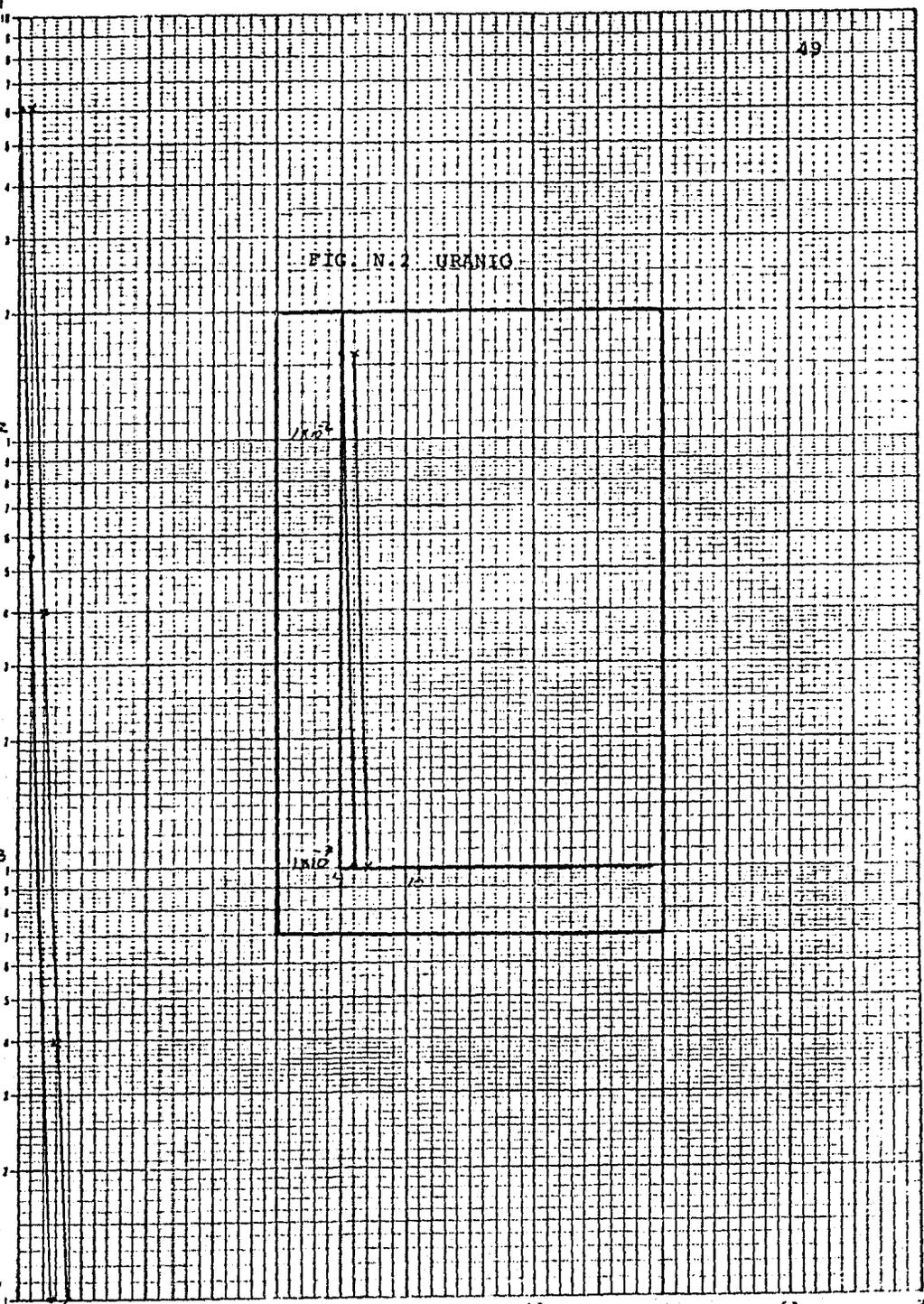
1×10^2

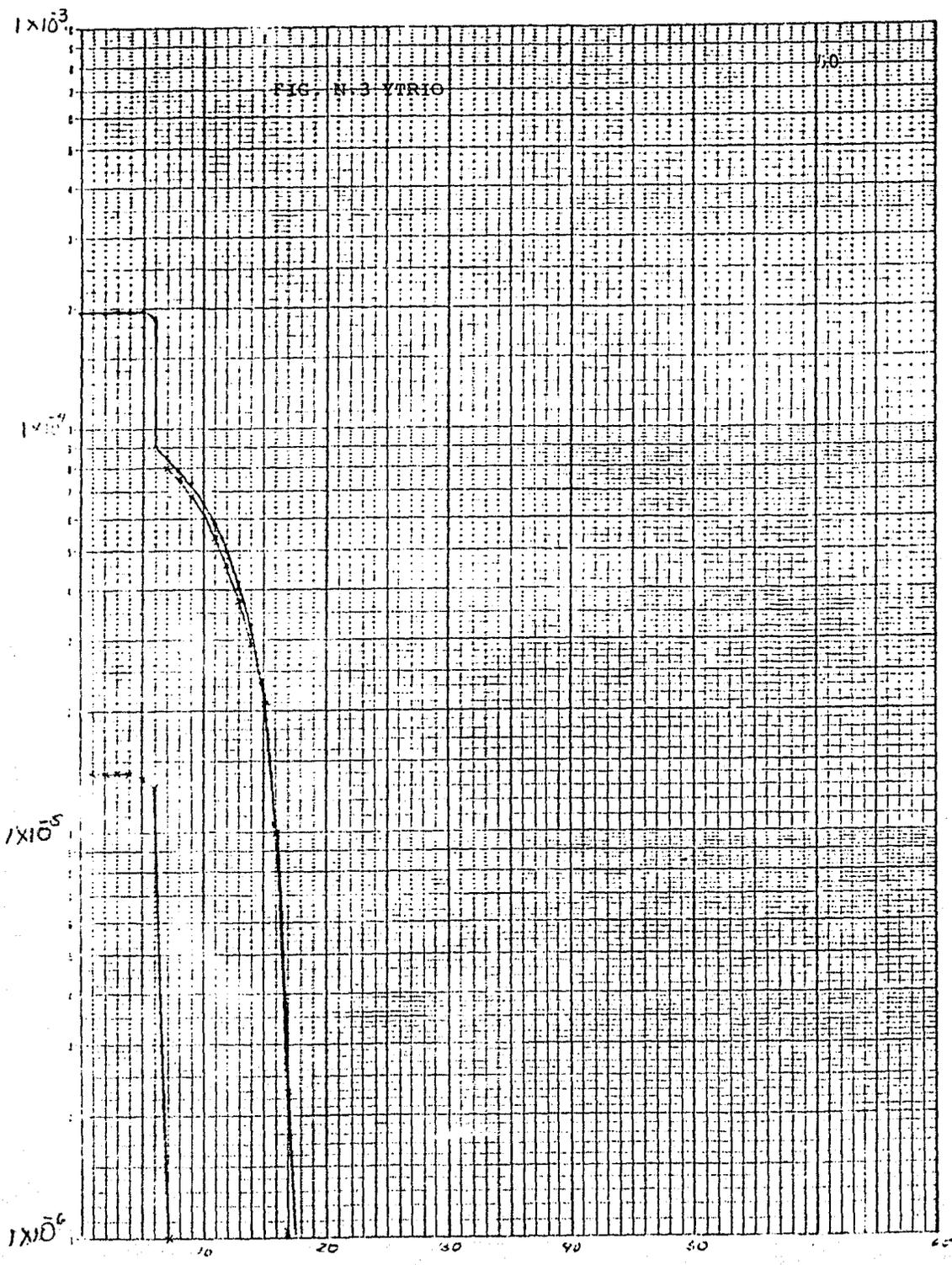
1×10^3

1×10^3

1×10^4

10 20 30 40 50 60 70





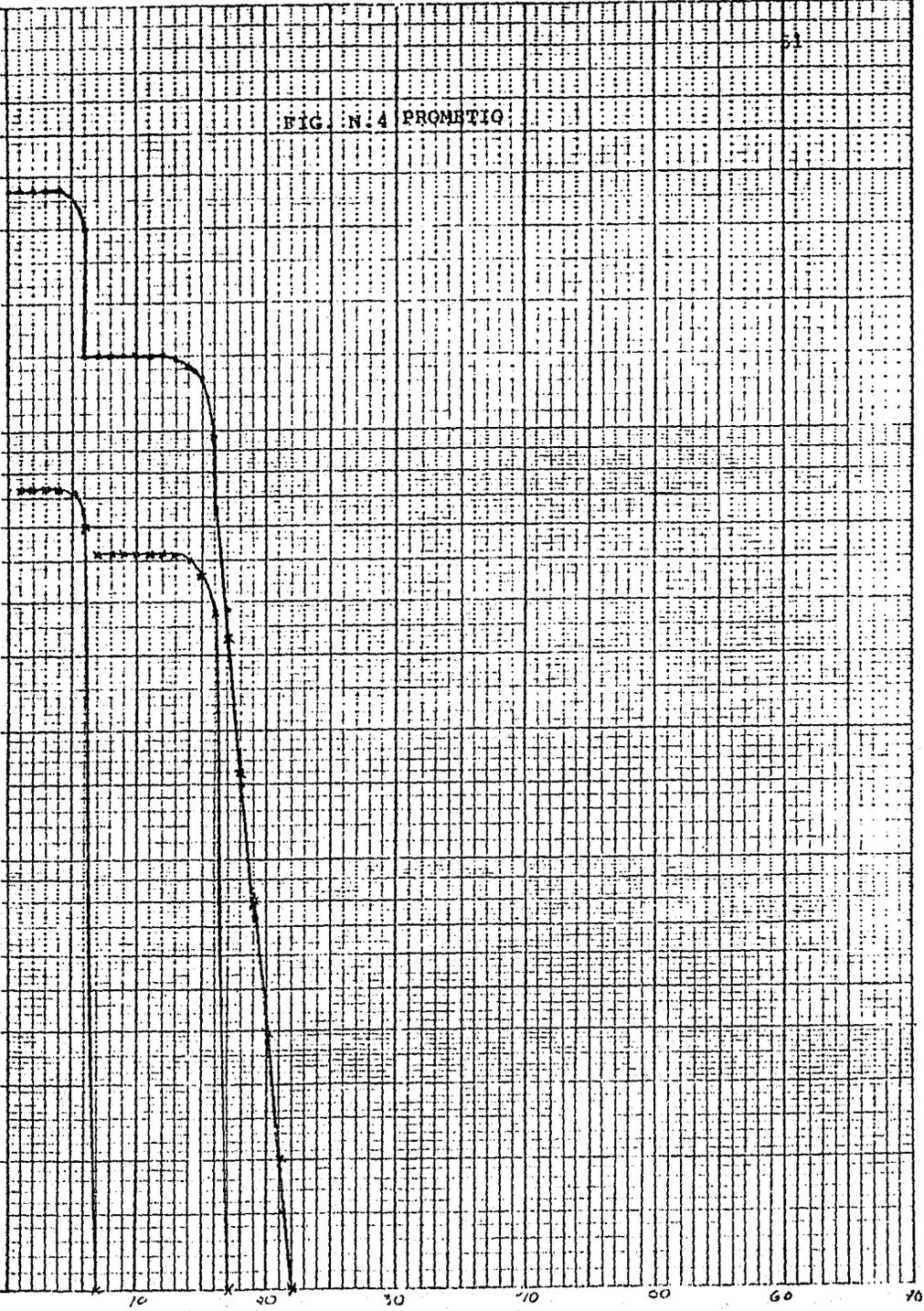
1×10^9

1×10^5

1×10^6

1×10^7

FIG. N.4 PROMETIQ



10

30

50

60

70

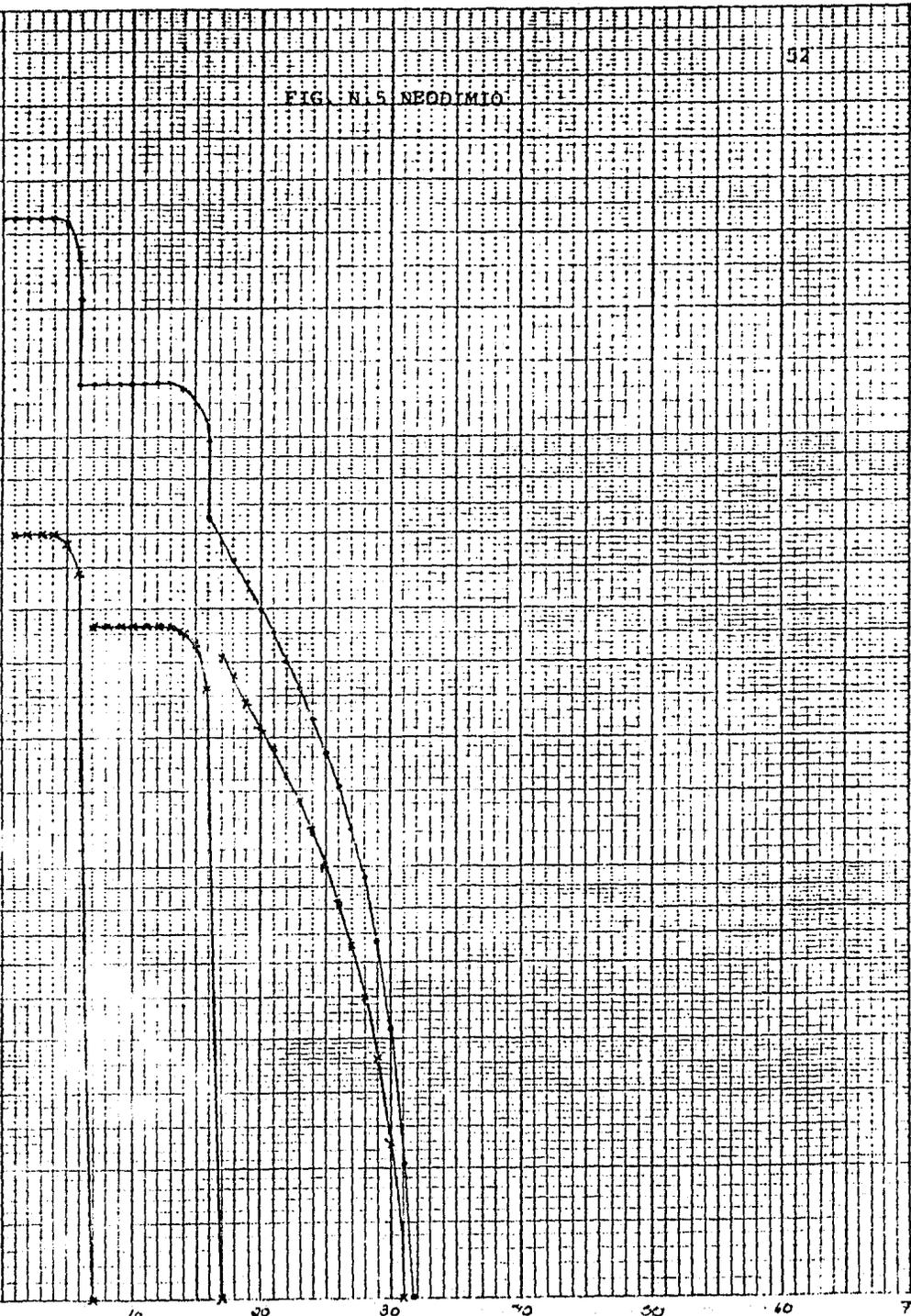
1×10^{-3}

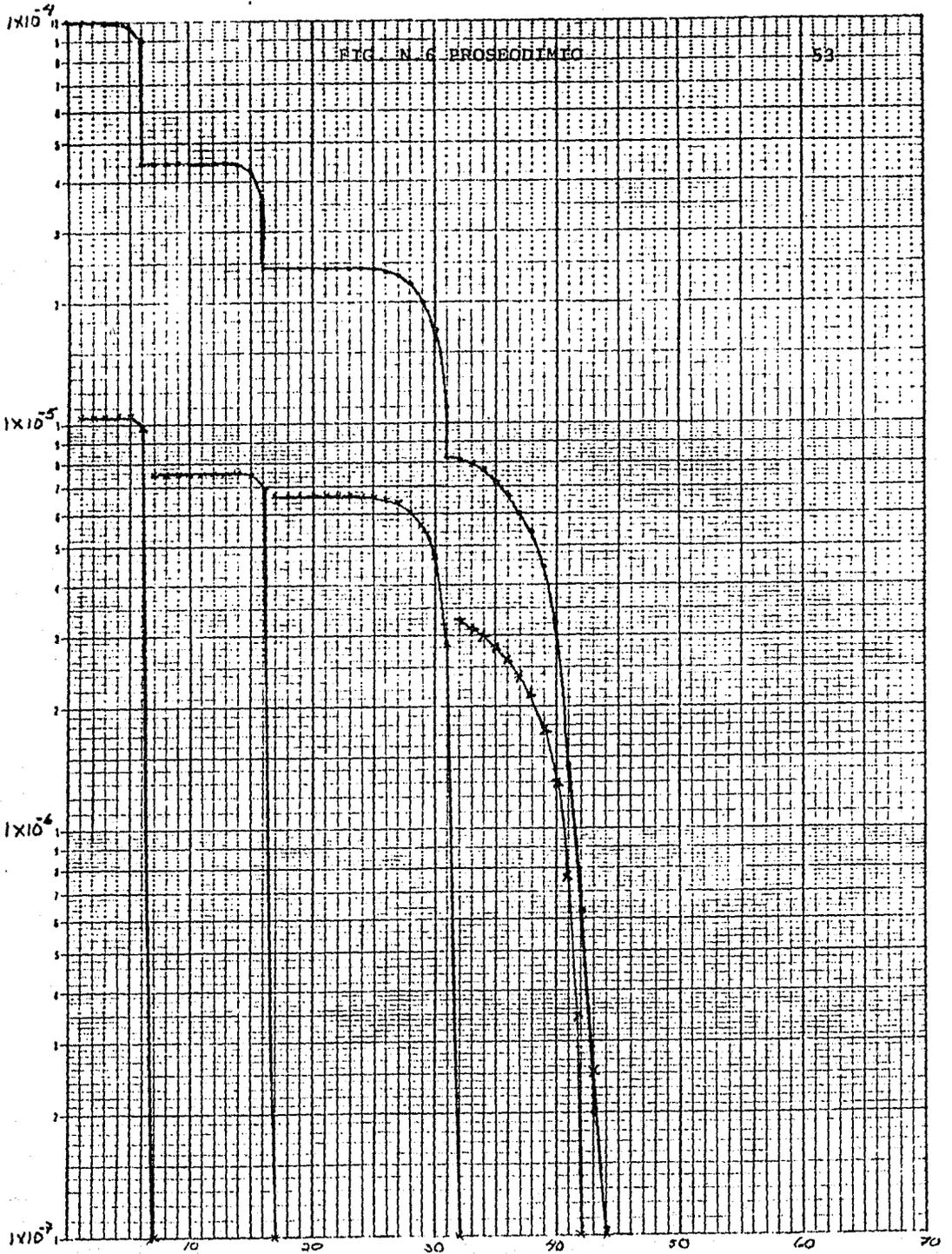
FIG. N. 5. NEODIMIO.

1×10^{-1}

1×10^{-5}

1×10^{-6}





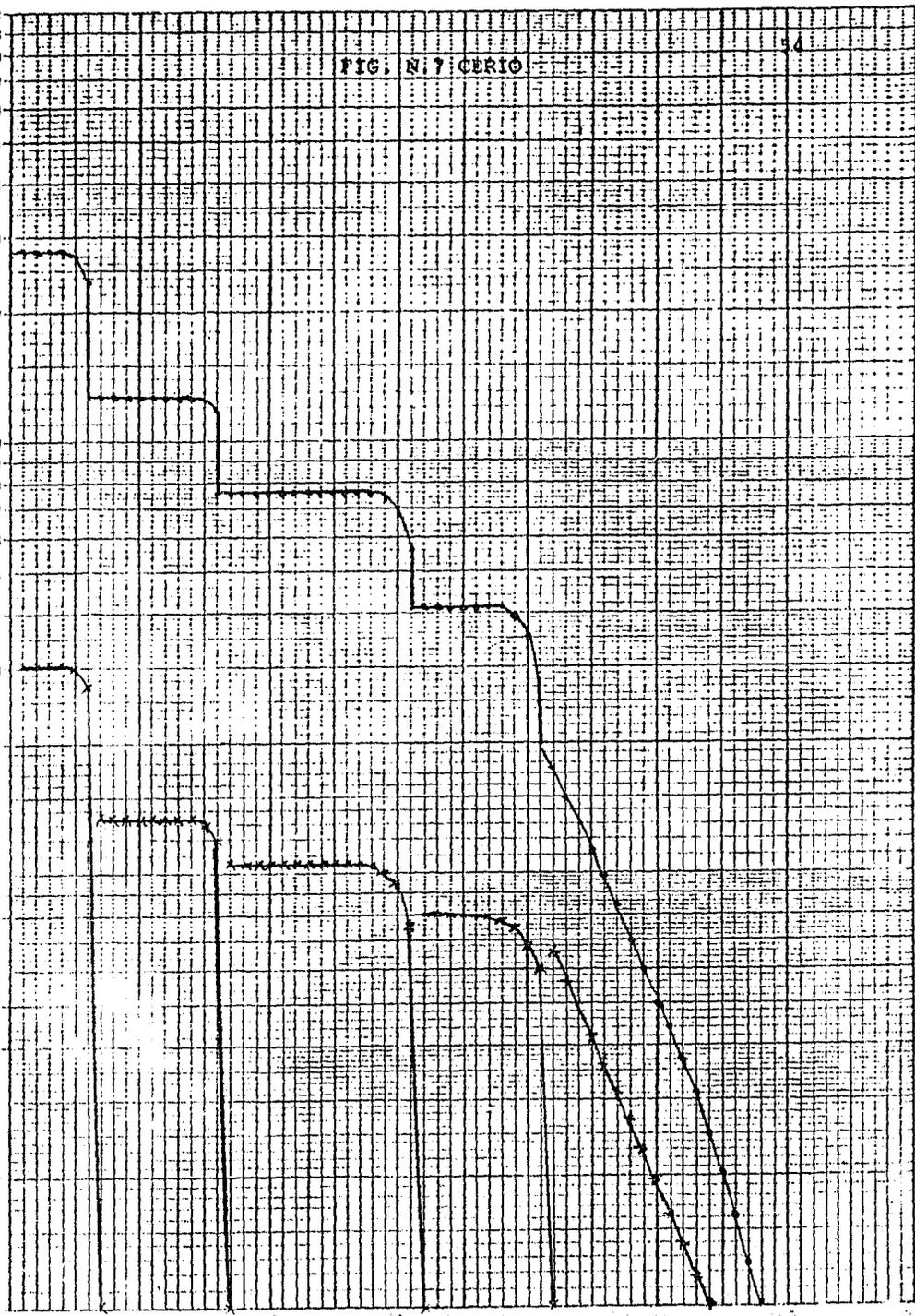
1×10^3

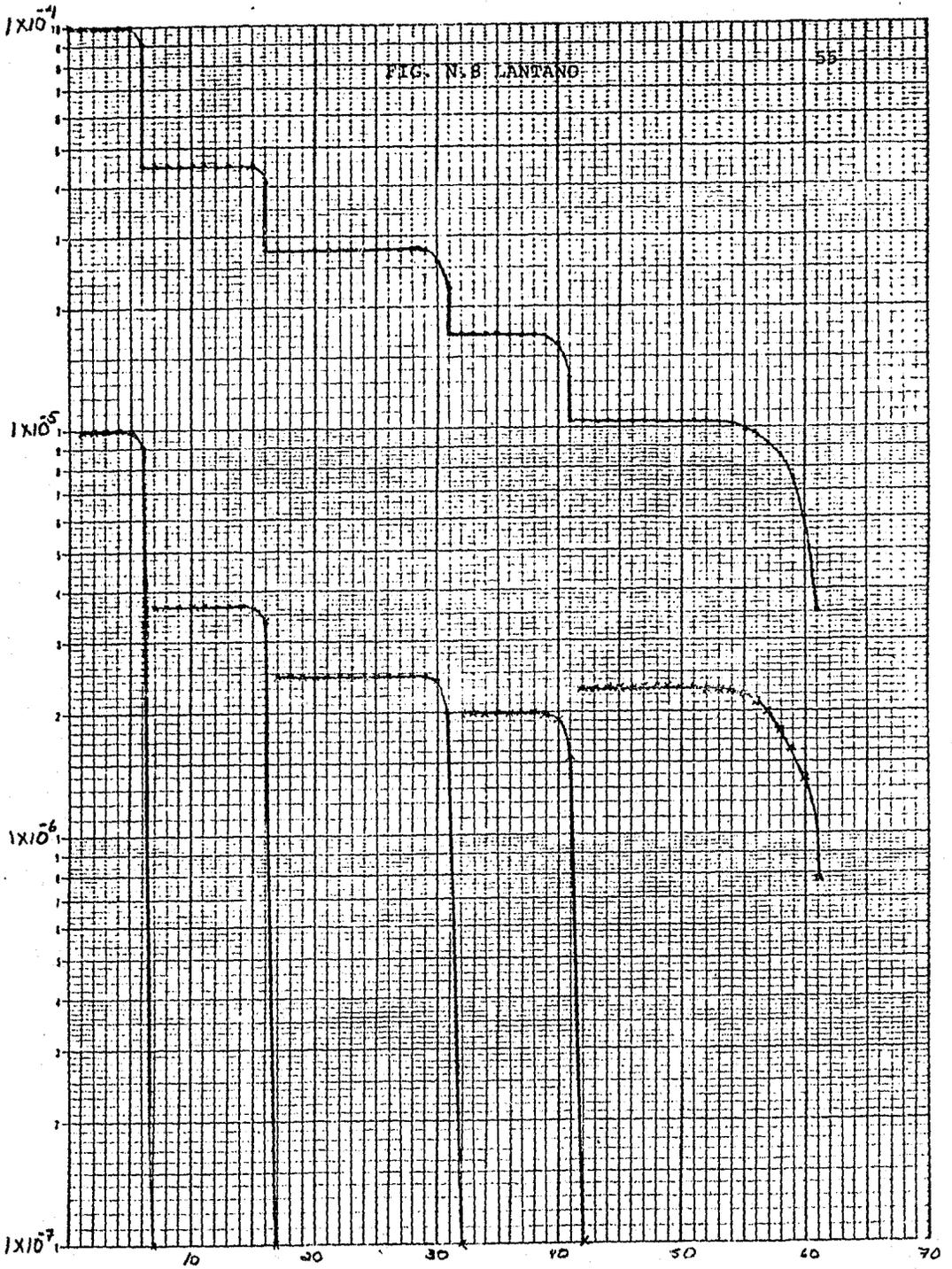
FIG. N. 7 CERIO

1×10^4

1×10^5

1×10^6



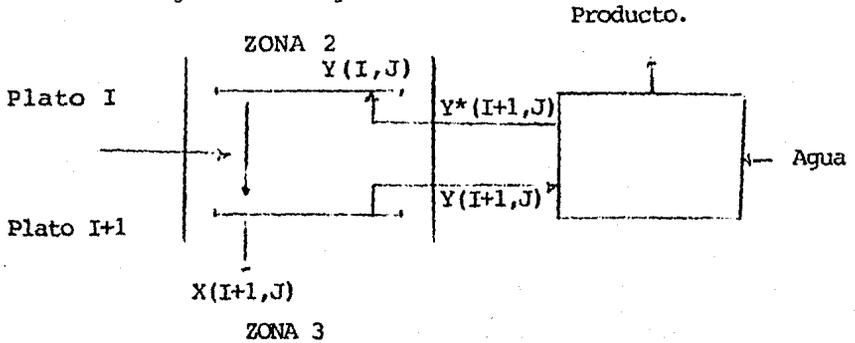


Discusión.

Debemos hacer una serie de observaciones sobre las gráficas anteriores (Concentración) vs (Número de plato) a lo largo de toda la torre y para todos los componentes.

- a). Para cada plato se grafican las respectivas composiciones en el extracto ($Y (I, J)$) y en el refinado - - - - ($X (I, J)$) que se encuentran en equilibrio en ese -- plato; con excepción del número cero, donde solamente se coloca en la curva de composición del refinado la concentración de la alimentación del componente al que corresponde la gráfica.
- b). Se observa claramente la división en zonas de la torre -- gracias a las evidentes discontinuidades presentes en las gráficas de todos los componentes en los platos 7, 17, 32 y 42 que delimitan las cinco zonas existentes.
- c). Podemos notar para todos los casos, en las gráficas de concentraciones para el refinado, que entre el último plato de una zona y el primero de la siguiente existe un efecto de dilución; ya que en el último plato de cada zona, el nivel de concentración desciende verticalmente hasta un punto determinado, siendo atribuible ésto a una dilución del refinado con HNO_3 . Mientras menor sea este tramo -- vertical menor es la dilución presentada, claramente es -- observable como el efecto de dilución por HNO_3 es menor -- conforme se desciende a lo largo de la torre.
- d). Para los cambios de concentración del extracto, se observa un fenómeno de discontinuidad en el primer plato de cada zona en la torres, donde en un solo plato existen dos concentraciones diferentes, una de las cuales es muy próxima a cero mientras que la otra es la que realmente se -

encuentra en equilibrio con la correspondiente al refinado de ese plato. Este fenómeno es claramente representado en el siguiente esquema.



Donde, mientras $Y(I+1, J)$ es el valor en equilibrio con $X(I+1, J)$, $Y^*(I+1, J)$ debe ser muy próximo a cero.

De esta forma logramos cumplir con las condiciones impuestas a ambas zonas limitrofes, asignando a una sola variable (la concentración del extracto en un punto intermedio a dos zonas) dos valores distintos; uno $Y(I+1, J)$ que al estar en equilibrio con $X(I+1, J)$ permite el cálculo de la zona inferior y constituye uno de los productos laterales a obtener y el valor modificado $Y^*(I+1, J)$ que debe ser, para un valor de tolerancia, muy próximo a cero el cual representa solvente puro siendo éste el parámetro que permitirá ajustar a la realidad el diseño de la zona superior al punto considerado.

- e). Comparando las gráficas de concentración correspondientes a todos los elementos de la mezcla problema a lo largo de la torre observamos que en algunas zonas la curva correspondiente al refinado es prácticamente paralela a la curva del extracto mientras que en otras zonas ambas curvas tienden a juntarse logrando hacerlo en algunos casos.

Efectuando un análisis comparativo se observa que las primeras zonas corresponden a aquellas para las cuales el componente específico a tratar no se ve favorecido en su extracción (a la concentración de HNO_3 manejada, la constante condicional de reparto es pequeña) mientras que las segundas se relacionan con aquellas en la torre donde el elemento tratado es fácilmente extraído observándose que mientras más se juntan las curvas, más extracción presenta el elemento para la zona en estudio.

Lo anterior es fácilmente corroborado a partir de las mismas gráficas ya que después de una zona donde las curvas han llegado a tocarse no se continúa la gráfica ni para el extracto ni para el refinado ya que el elemento en cuestión ha sido extraído del sistema.

- f). Analizando los casos extremos de toda la gama en estudio (el Uranio y el Lantano) encontramos que en el caso del Uranio la extracción es sumamente rápida ya que desde la primera zona la curva correspondiente al extracto queda arriba de la del refinado variando ambas concentraciones en forma lineal, paralelas entre sí y con pendiente negativa muy grande por lo que, desde los primeros platos, la concentración disminuye a un valor muy cercano a cero. Por otra parte, en el Lantano las curvas nunca llegan a juntarse lo cual nos asegura que bajo las condiciones manejadas en la torre, el Lantano no es extraído rápidamente, aún cuando contamina a todos los productos del sistema presentando su máxima extracción en la quinta zona.

De acuerdo con lo anterior, el Ytrio se extrae preferentemente en la segunda zona, contaminando fuertemente a los productos primero y tercero mientras que el Neodimio lo hará principalmente en la tercera zona con fuertes pérdidas en el primer y segundo producto; el comportamiento del Prometio es total--

mente análogo al del Neodimio, con la característica de ser - más alta la extracción en la tercera zona. El Praseodimio - se separa entre la tercera y la cuarta zona, siendo más favorable la extracción en esta última y contaminando fuertemente a todos los productos de la torre.

Por último el Cerio presenta la extracción más favorable en - la quinta zona separándose, significativamente, desde la tercera.

Todo lo anterior se puede corroborar comparando el análisis - gráfico con los porcentajes extraídos, sobre la composición - inicial, de todos los componentes para cada producto, los cuales se presentan a continuación:

Producto del domo

| Componente | Porcentaje |
|------------|------------|
| U | 100% |
| Y | 7.061928% |
| La | 9.979992% |
| Ce | 10.76784% |
| Pr | 10.767835% |
| Nd | 18.155694% |

Corriente Lateral 1

| | |
|----|------------|
| U | 0% |
| Y | 81.906853% |
| La | 7.320963% |

| Componente | Porcentaje |
|------------|------------|
|------------|------------|

| | |
|----|------------|
| Ce | 9.416117% |
| Pr | 15.502696% |
| Nd | 21.840982% |
| Pm | 27.782703% |

Corriente Lateral 2

| | |
|----|------------|
| U | 0% |
| Y | 11.031213% |
| La | 14.714947% |
| Ce | 22.0895% |
| Pr | 40.346558% |
| Nd | 58.124789% |
| Pm | 52.417479% |

Corriente Lateral 3

| | |
|----|------------|
| U | 0% |
| Y | 0% |
| La | 15.913016% |
| Ce | 22.64104% |
| Pr | 26.18693% |
| Nd | 1.873617% |
| Pm | .00078082% |

Corriente Lateral 4.

| Componente | Porcentaje |
|-------------------|-------------------|
| U | 0% |
| Y | 0% |
| Pm | 0% |
| La | 34.368996% |
| Ce | 34.750539% |
| Pr | 7.296299% |
| Nd | .004896% |

Producto del Fondo

| | |
|----|------------|
| U | 0% |
| Y | 0% |
| Pm | 0% |
| Pr | 0% |
| Nd | 0% |
| Ce | .334885% |
| La | 17.707043% |

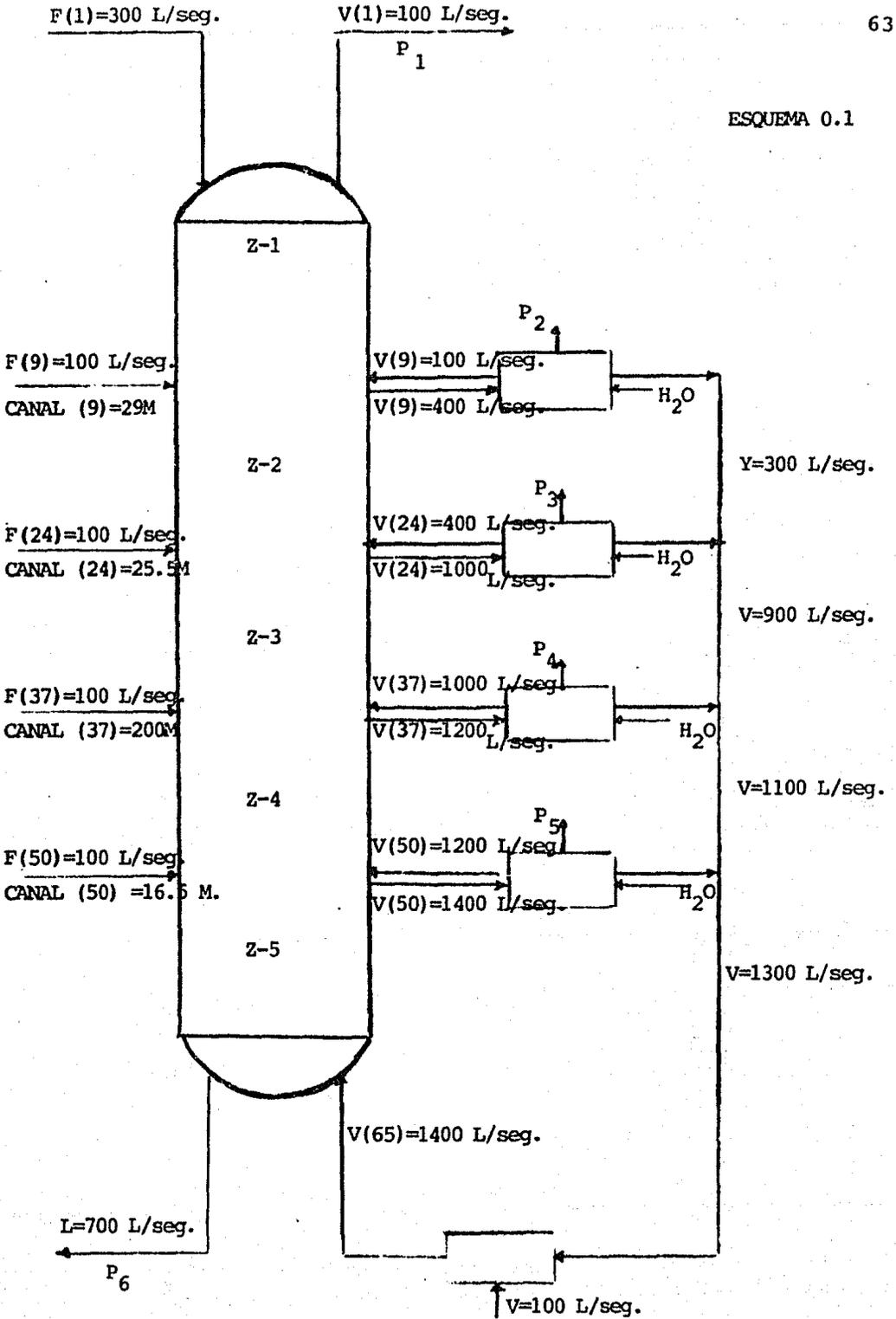
O.REACTOR DE NEUTRONES RAPIDOS.

La alimentación a tratar presenta la composición dada en la página 37. Después de un análisis empírico de la mejor posibilidad de operación, se propone el esquema de trabajo dado en la figura 0.1 donde la torre de extracción presenta las siguientes características:

| Zona | Número de Platos. | Relación V/L. | Concentración Molar de HNO_3 |
|------|-------------------|---------------|---------------------------------------|
| 1 | 8 | 1/3 | 1 |
| 2 | 15 | 1 | 8 |
| 3 | 13 | 2 | 11.5 |
| 4 | 13 | 2 | 13 |
| 5 | 15 | 2 | 13.5 |

En consecuencia, nos encontramos con una torre cuyo diseño comprende una relación V/L variable desde 1:3 en la parte superior hasta 2:1 en la inferior, lo cual produce la relación global de 1/3. Por lo anterior, la parte inferior de la torre maneja flujos mayores a la superior en un factor de 5.25 (contra 10 del caso anterior). El número de platos de la torre es de 64 (sólo tres más que el anterior diseño) y la concentración de HNO_3 va aumentando con mayor rapidez al principio que al final sin llegar a los niveles usados anteriormente (15 M). Estas modificaciones se logran introducir gracias

ESQUEMA 0.1



al cambio en la naturaleza de la mezcla problema ya que en esta ocasión aun cuando el Uranio está de cien a mil veces más concentrado que las otras especies en la alimentación (como para el caso grafito-gas) el valor absoluto de estas concentraciones permiten mayor margen de manipulación en las variables de diseño.

Las gráficas 0.2 - 0.8 dan la composición al equilibrio para cada plato del extracto y del refinado correspondiente, para cada componente de la mezcla problema a lo largo de la torre.

La composición aproximada a seis cifras decimales de los seis productos de extracción es la siguiente:

Producto del Domo

| Componente | Concentración Molar |
|------------|---------------------------|
| U | 0.905038 |
| Nd | 7.943349×10^{-4} |
| Y | 4.602157×10^{-5} |
| La | 1.988820×10^{-4} |
| Ce | 4.768653×10^{-4} |
| Pr | 2.061937×10^{-4} |
| Pm | 7.044444×10^{-5} |

Corriente Lateral 1

| | |
|----|---------------------------|
| U | 4.633807×10^{-7} |
| Nd | 7.796665×10^{-4} |
| Y | 4.797531×10^{-4} |
| Pr | 2.013612×10^{-4} |

| Componente | Concentraci6n Molar |
|------------|------------------------|
|------------|------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Pm | 7.975164×10^{-5} |
|----|---------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| La | 8.985657×10^{-5} |
|----|---------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Ce | 3.040697×10^{-4} |
|----|---------------------------|

Corriente Lateral 2

| | |
|----|---------------------------|
| Nd | 8.125331×10^{-4} |
|----|---------------------------|

| | |
|---|---------------------------|
| Y | 2.218392×10^{-9} |
|---|---------------------------|

| | |
|----|--------------------------|
| La | 8.84424×10^{-5} |
|----|--------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Ce | 2.938150×10^{-4} |
|----|---------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Pr | 2.209069×10^{-4} |
|----|---------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Pm | 6.776731×10^{-5} |
|----|---------------------------|

Corriente Lateral 3

| | |
|----|---------------------------|
| La | 8.847239×10^{-5} |
|----|---------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Ce | 2.826849×10^{-4} |
|----|---------------------------|

| | |
|----|----------------------------|
| Pr | 1.6653185×10^{-4} |
|----|----------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Nd | 9.350178×10^{-5} |
|----|---------------------------|

| | |
|----|---------------------------|
| Pm | 1.799109×10^{-8} |
|----|---------------------------|

Corriente Lateral 4

| | |
|----|----------------------------|
| Pr | 3.0772468×10^{-5} |
|----|----------------------------|

| Componente | Concentración Molar |
|--------------------|----------------------------|
| Nd | 4.614189×10^{-8} |
| La | 6.529666×10^{-5} |
| Ce | 1.800682×10^{-4} |
| Producto del Fondo | |
| Pr | 2.7465043×10^{-6} |
| Nd | 2.953880×10^{-12} |
| La | 3.656959×10^{-4} |
| Ce | 3.907617×10^{-4} |

Nuevamente, corroboramos la imposibilidad práctica de obtener sustancias puras por este método y la factibilidad de separar la mezcla problema en subgrupos de propiedades similares.

FIG. 021 URANIO

67

1×10^1

1×10^2

1×10^{-3}

20

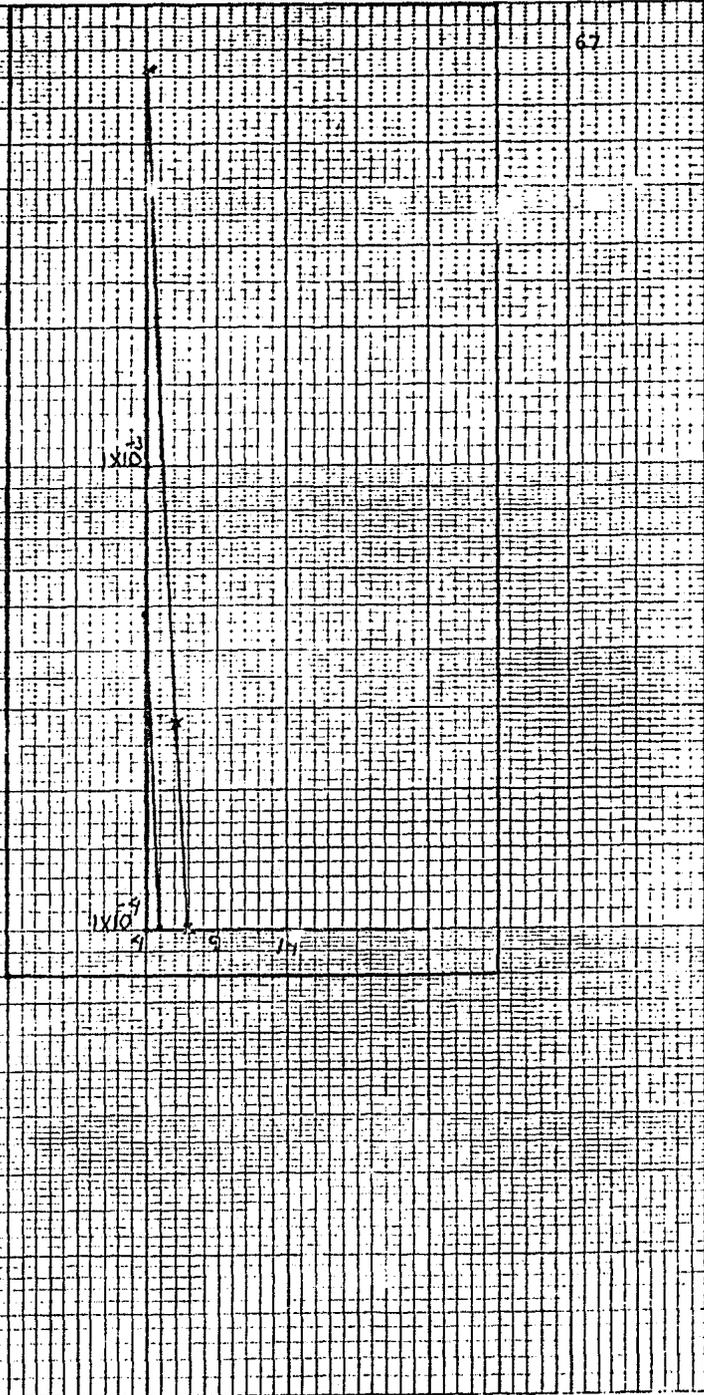
30

40

50

60

70



1×10^{-3}

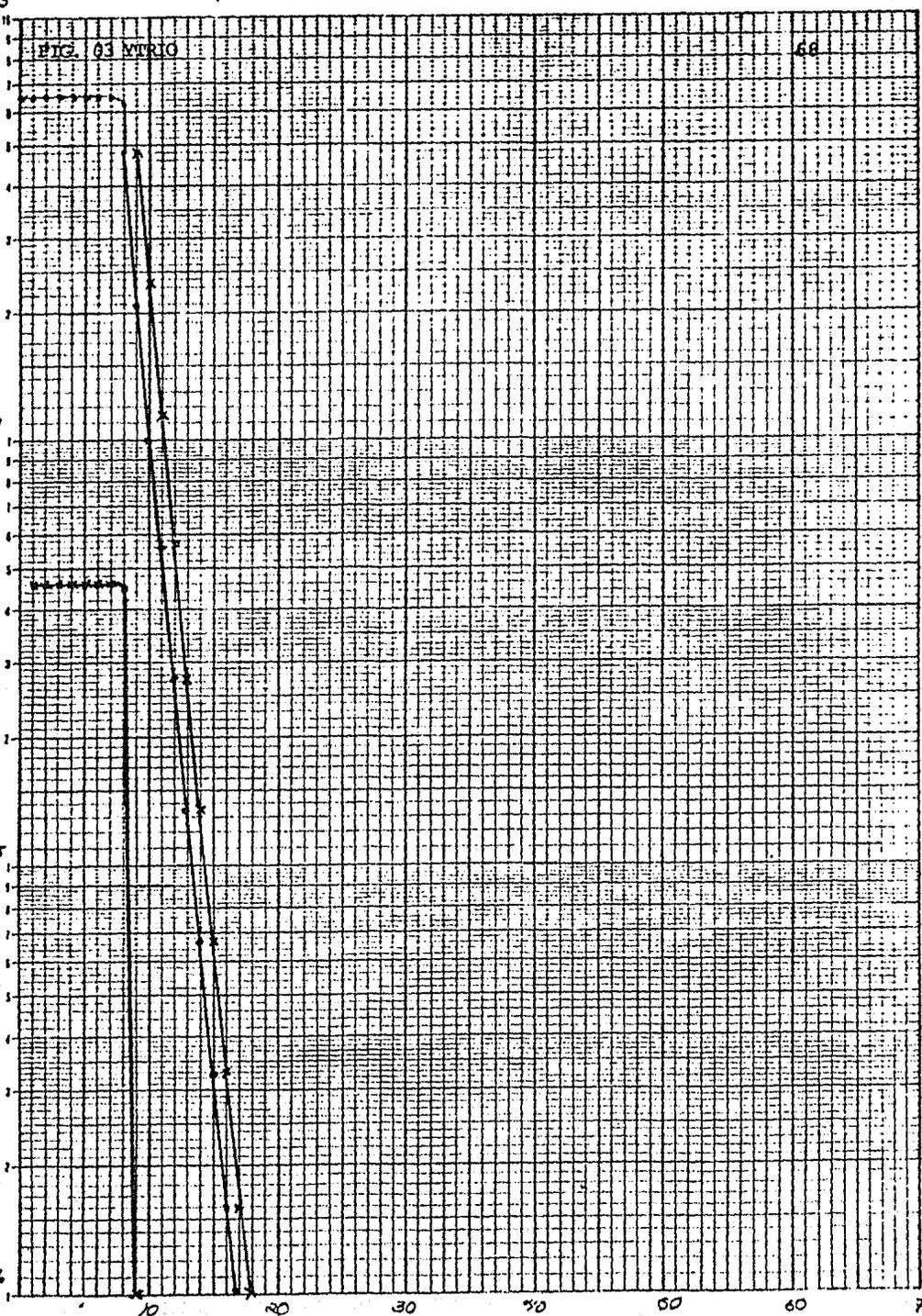
FIG. 03 MTRIO

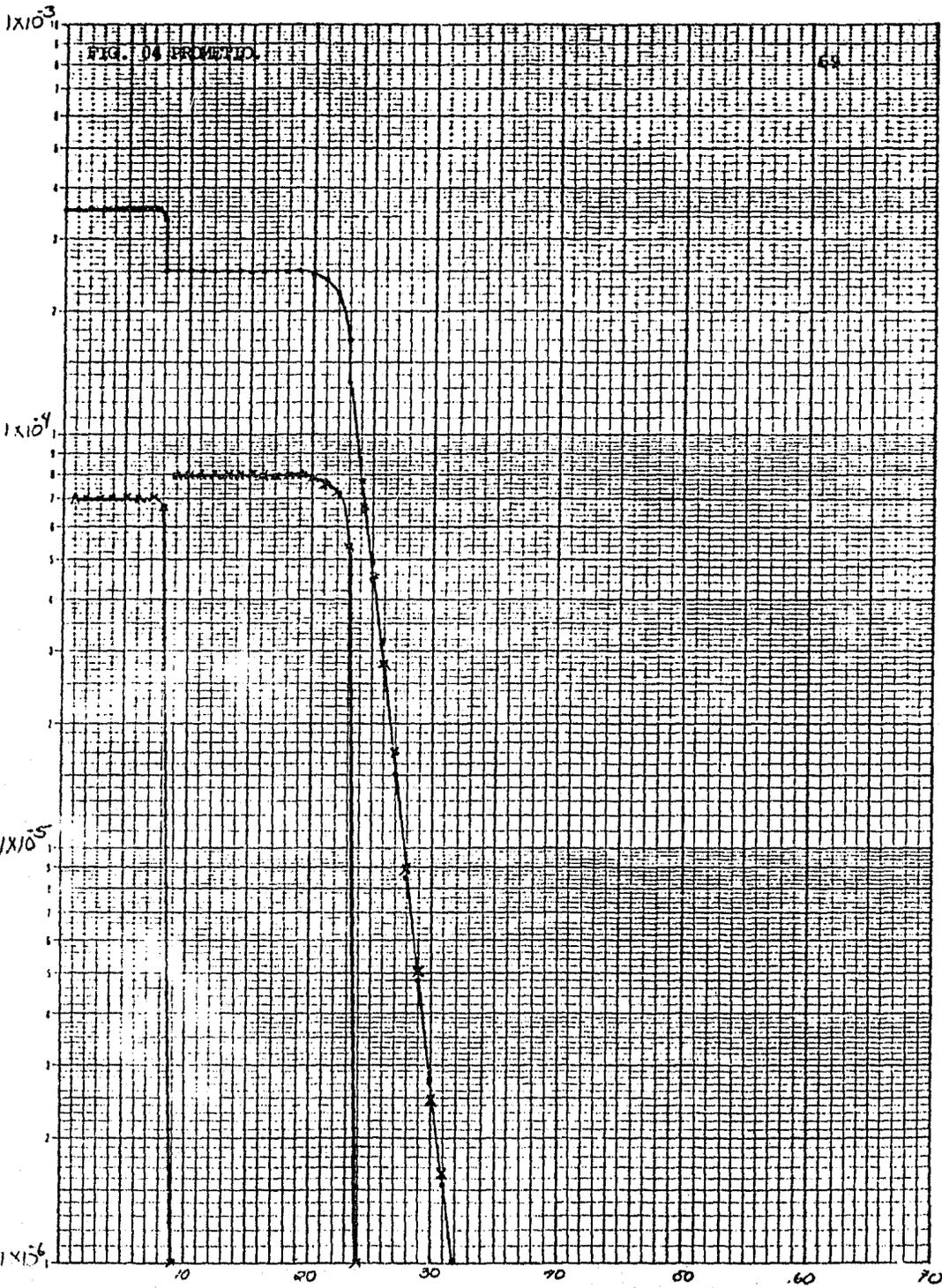
68

1×10^{-4}

1×10^{-5}

1×10^{-6}





1×10^{-2}

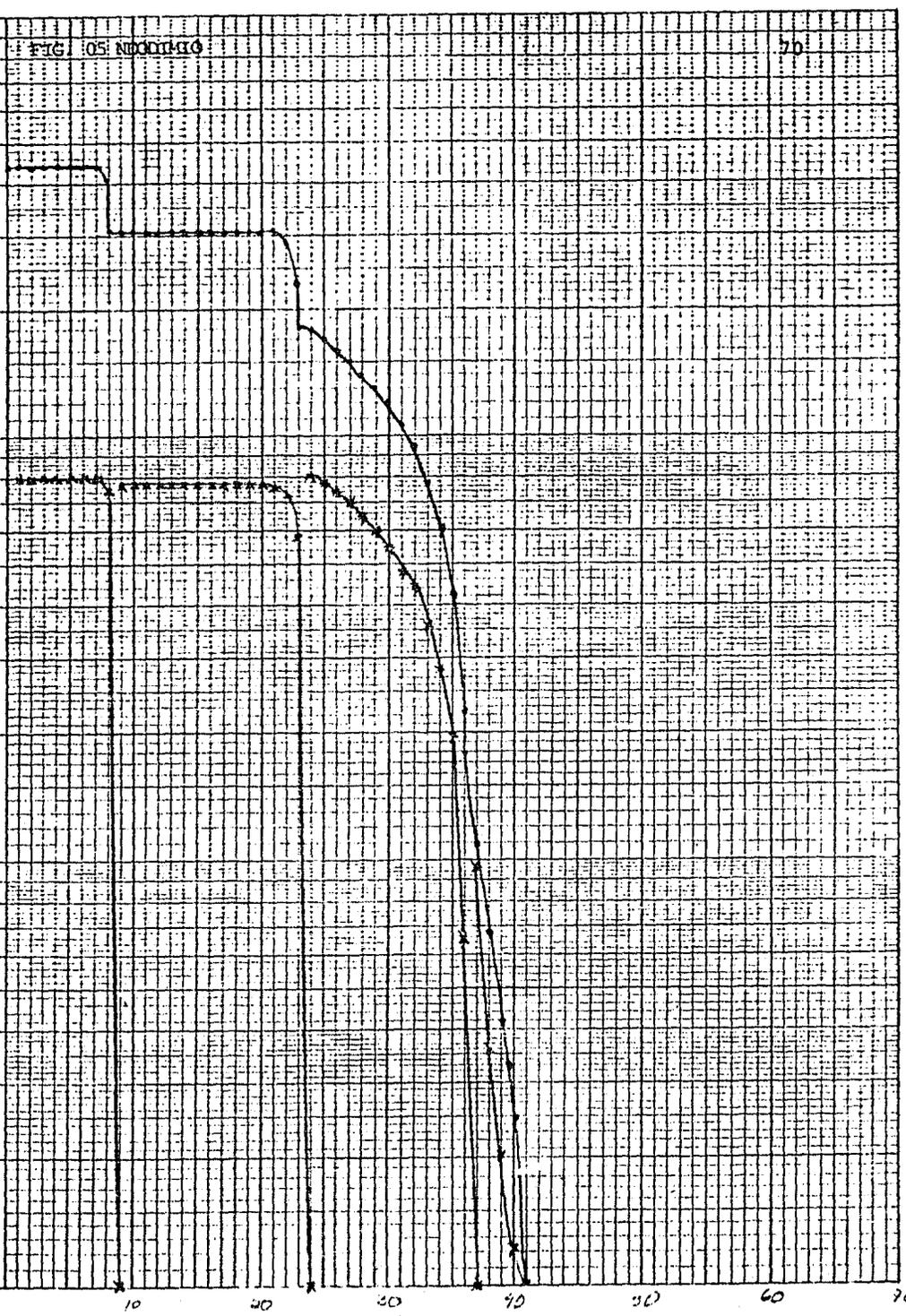
FIG. 05 NODDHO

70

1×10^{-3}

1×10^{-4}

1×10^{-5}



10

20

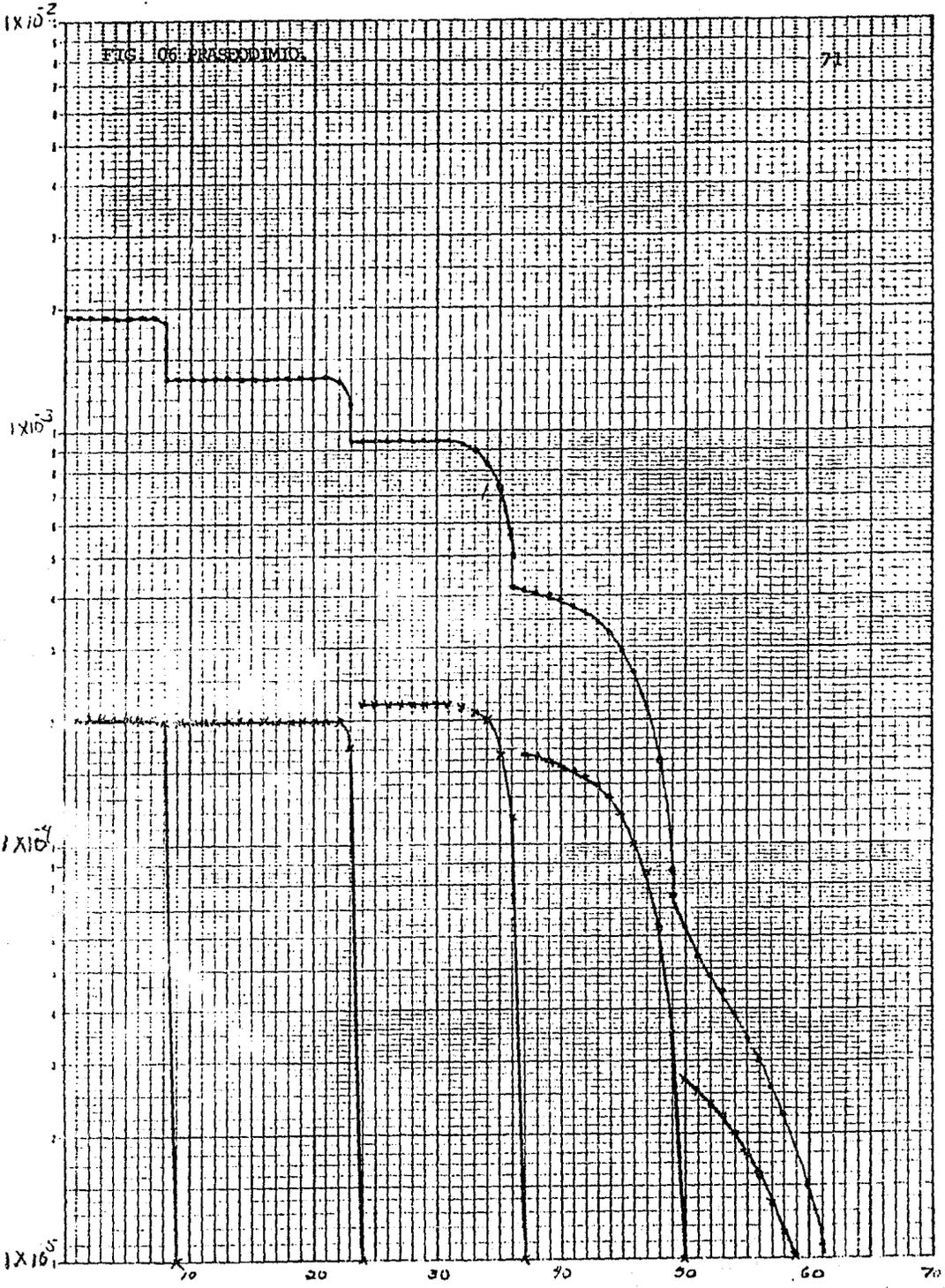
30

40

50

60

70



1×10^{-2}

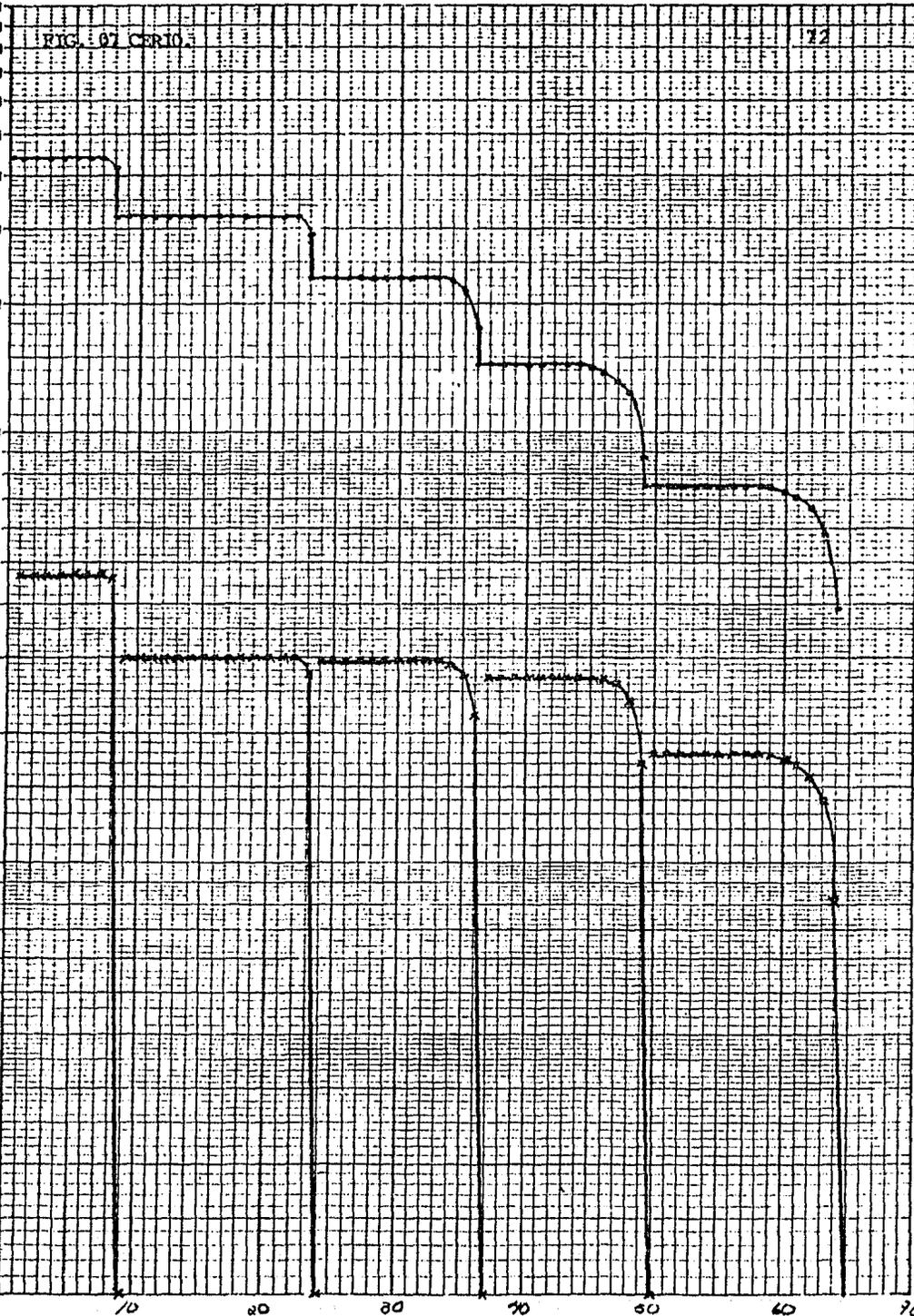
RTC: 07 CERTIO

72

1×10^{-3}

1×10^{-4}

1×10^{-5}



10

20

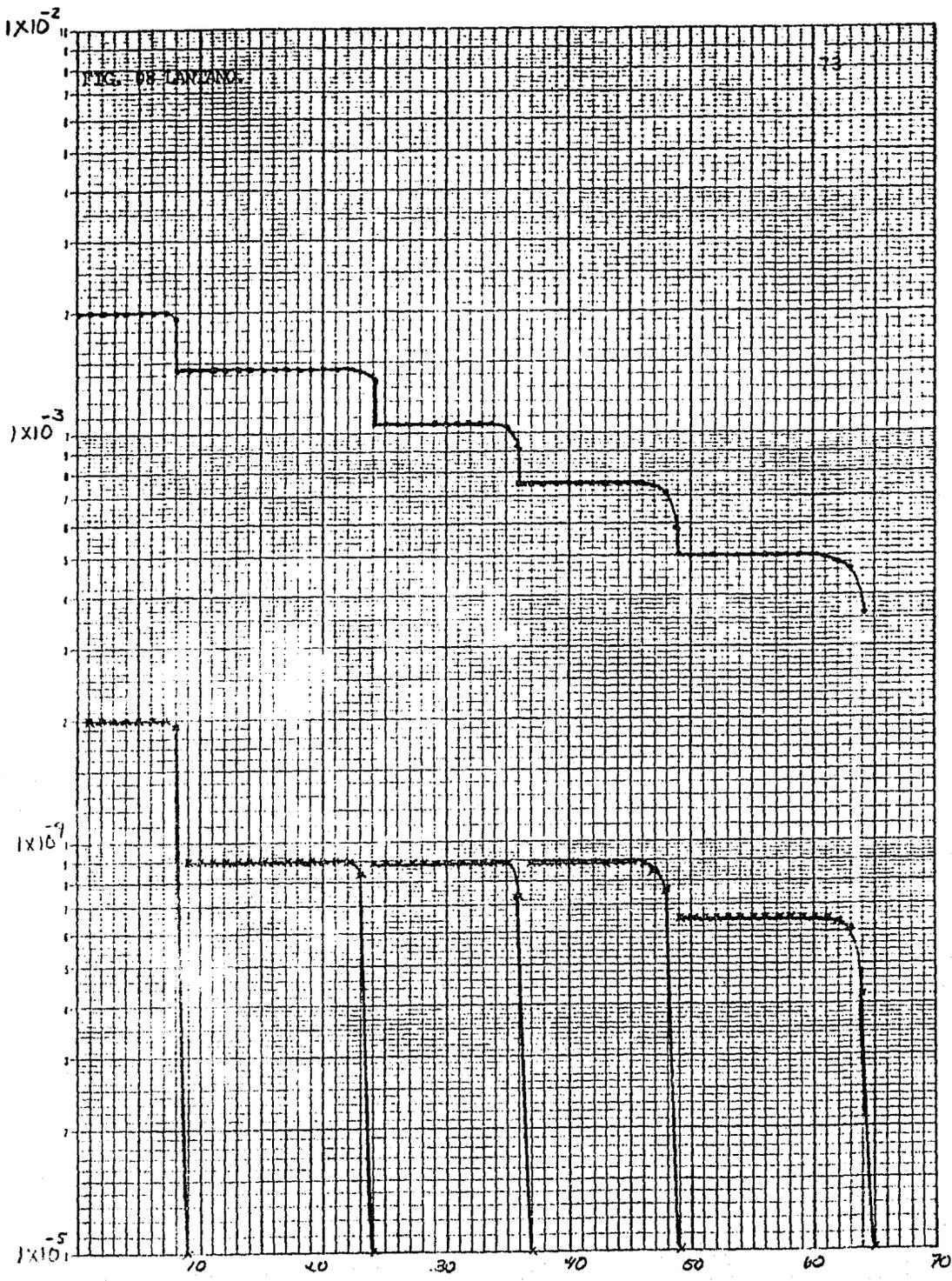
30

40

50

60

70



Discusión.

A continuación se analizan las gráficas (concentración molar) VS (Número de plato) presentadas para este caso evitando,-- en lo posible, repetir aquello que fué tratado con anterioridad.

- a). Las gráficas se construyen bajo los principios antes expuestos. Nuevamente se asigna a la concentración del extracto en un punto intermedio entre dos zonas dos valores simultáneamente, que permitan el cálculo de ambas zonas adecuadamente en la forma antes descrita además de conservar válidas las observaciones sobre el comportamiento de las gráficas.
- b). Los platos que ahora delimitan las cinco zonas presentes en la torre son el 9, 24, 37, 50 y 65.
- c). Los efectos de dilución observados entre el último plato de una zona y el primer plato de la inmediatamente siguiente son mucho menores que los presentes en el reactor grafito-gas debido a que la relación V/L global usada en este caso es tres veces menor que en el anterior.
- d). De las gráficas correspondientes a cada componente se observa nuevamente la extracción rápida del Uranio en la -- primera zona de la torre mientras que el Ytrio se extrae preferentemente en la segunda zona, el Prometio lo hace en la tercera aun cuando se observan fuertes pérdidas en el segundo producto. El Neodimio se extrae desde la segunda zona; sin embargo esta extracción es más alta en la tercera zona. El Praseodimio se extrae en proporciones semejantes en la tercera y cuarta zona contaminando los productos de la quinta y la segunda. Por otra parte, el Cerio sufre extracciones relativamente altas en la tercera y cuarta zonas disminuyendo este efecto en la quinta.

Por último, el Lantano contaminará principalmente los productos de las zonas número tres y cuatro, levemente el -- producto cinco sin sufrir nunca extracciones considerables.

Todas las anteriores observaciones se comprueban fácilmente -- al comparar las gráficas correspondientes con los porcentajes extraídos sobre la composición inicial de todos los componentes para cada producto, lo que se presenta a continuación:

Producto del Domo.

| Componente | Porcentaje |
|------------|------------|
| U | 100% |
| Nd | 6.052% |
| Y | 2.353% |
| La | 3.325645% |
| Ce | 3.5892% |
| Pr | 3.5892% |
| Pm | 6.6000% |

Corriente Lateral 1

| | |
|----|------------|
| U | 0% |
| Y | 98.156441% |
| Nd | 23.486979% |
| La | 6.012% |
| Ce | 9.1547% |
| Pr | 14.620659% |
| Pm | 29.8879% |

Corriente Lateral 2.

| Componente | Porcentaje |
|------------|------------|
| U | 0% |
| Y | 0% |
| Nd | 61.907284% |
| La | 14.793613% |
| Ce | 22.114965% |
| Pr | 38.454000% |
| Pm | 63.491700% |

Corriente Lateral 3.

| | |
|----|------------|
| U | 0% |
| Y | 0% |
| Nd | 8.548700% |
| La | 17.758300% |
| Ce | 25.532600% |
| Pr | 34.786537% |
| Pm | .020227% |

Corriente Lateral 4.

| | |
|----|----|
| U | 0% |
| Y | 0% |
| Pm | 0% |

| | | |
|----|-----------|---|
| Nd | 0.0049218 | % |
| La | 15.29088 | % |
| Ce | 18.9748 | % |
| Pr | 7.499339 | % |

Producto del Fondo

| | | |
|----|----------|---|
| U | 0.00 | % |
| Y | 0.00 | % |
| Pm | 0.00 | % |
| Nd | 0.00 | % |
| La | 42.8185 | % |
| Ce | 20.5883 | % |
| Pr | 0.334665 | % |

IV SIMULACION DE UN PROCESO DE INTERCAMBIO IONICO PARA SE-
PARAR TIERRAS RARAS A PARTIR DE CONCENTRADOS DE URANIO.

P. Modelo matemático general.

Este capítulo tiene como objetivo formular un modelo de separación mediante el uso de columnas con resinas de intercambio iónico en problemas con un amplio espectro de características, para posteriormente ejemplificar el funcionamiento del sistema en algunos casos elegidos arbitrariamente. Aún cuando el modelo se construye bajo la necesidad de resolver el caso específico tratado en este trabajo no es posible mostrar la solución final del problema debido a la falta de datos experimentales confiables. Sin embargo, una vez obtenidas éstos será fácil llegar al resultado buscado empleando el presente modelo.

La nomenclatura a emplear en este capítulo será la siguiente;

x.- Distancia desde el comienzo de la columna hasta un punto dado.

V.- Velocidad

A.- Area o sección transversal de la columna.

$C(x,t)$.- Concentración en el eluente para la distancia x y el tiempo t .

$q(x,t)$.- Concentración en la fase estacionaria para la distancia x y el tiempo t .

D.- Coeficiente de difusión para la especie en estudio.

L.- Longitud de la columna.

Para poder implantar el modelo deseado el primer paso consiste en efectuar el balance de materia para la fase estacionaria -- (resina) y la móvil (eluyente).

Fase móvil.

$$P.1. \quad D \left(-\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_x + \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} \right) + v \left[c(x) - c(x+\Delta x) \right] - f(c, q) \Delta x = \Delta x \frac{\partial c}{\partial t}$$

Dividiendo P.1 entre Δx y tomando el límite cuando $\Delta x \rightarrow 0$

$$P.2 \quad D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - f(c, q) = \frac{\partial c}{\partial t}$$

Fase estacionaria

$$P.3 \quad f(c, q) \Delta x = \Delta x \frac{\partial q}{\partial t}$$

Dividiendo P.3 entre Δx .

$$P.4 \quad \frac{\partial q}{\partial t} = f(c, q)$$

Por lo que tenemos dos ecuaciones (P.2 y P.4) con dos incógnitas (C y q). Substituímos P.4 en P.2 para reducir el sistema en una sola ecuación.

$$P.5 \quad D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

Suponiendo a q como función de C y t y reordenando.

$$P.6 \quad D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{\partial q}{\partial c} \right) \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)$$

O sea;

$$P.7 \quad D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \left[1 + \frac{\partial q}{\partial c} \right] \frac{\partial c}{\partial t}$$

El valor de $\frac{\partial q}{\partial c}$ se obtiene graficamente trazando la curva experimental $q = q(c)$ para una resina, un tipo de eluente y una alimentación dada. Supondremos que la curva q vs c es tal que podemos aproximar el valor de $\frac{\partial q}{\partial c}$ a una constante.

Definanse las siguientes variables adimensionales.

$$P.8. \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau' = t \sqrt{L} \\ h = x/L \\ \alpha = 1 + \frac{\partial q}{\partial c} \end{array} \right.$$

Aplicando P.8 en P.7 y multiplicando por L/v toda la ecuación.

$$P.9 \quad \alpha \frac{\partial c}{\partial \tau'} = \frac{D}{Lv} \frac{\partial^2 c}{\partial h^2} - \frac{\partial c}{\partial h}$$

Definimos $\tau = \frac{\tau'}{\alpha}$, $P_2 = \frac{D}{Lv}$ con lo que P.9 se transforma;

$$P.10 \quad \frac{\partial c}{\partial \tau} = P_2 \frac{\partial^2 c}{\partial h^2} - \frac{\partial c}{\partial h}$$

Sea C^0 la concentración del soluto en el acarreador que se inyecta a la columna. Entonces, las condiciones de frontera asociadas a la ecuación P.10, son las siguientes:

$$h=0 \quad \frac{\partial c}{\partial h} = \frac{1}{P_2} (c(0, \tau) - C^0)$$

mientras que para $h = 1$ ($x = L$) $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$

La condición inicial asociada a P.10 satisface $C(h,0)=0$ es decir, no hay soluto en la columna.

Definimos $u=C-C^0$ por lo que P.10 se transforma a;

$$P.11 \quad \frac{\partial u}{\partial \tau} = P_0 \frac{\partial^2 u}{\partial h^2} - \frac{\partial u}{\partial h}$$

Las condiciones de frontera serán:

$$P.12 \quad \begin{cases} h=0 & \frac{\partial u}{\partial h} = \frac{u}{P_0} \\ h=1 & \frac{\partial u}{\partial h} = 0 \end{cases}$$

Para resolver P.11 proponemos:

$$P.13 \quad u(h,\tau) = X(h)T(\tau)$$

Substituyendo P.13 en P.11 y reorganizando las variables;

$$P.14 \quad \frac{1}{T} \frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{X} \left[P_0 \frac{d^2 X}{dh^2} - \frac{dX}{dh} \right] = -\lambda^2$$

Separando las funciones T y X se pueden resolver independientemente. La solución de la ecuación en τ es evidente por lo que abordaremos la segunda función que arreglada es;

$$P.15 \quad P_0 \frac{d^2 X}{dh^2} - \frac{dX}{dh} + \lambda^2 X = 0$$

Con las condiciones a la frontera dadas por;

$$h=0 \quad \frac{dX}{dh} = \frac{X}{P_0} \qquad h=1 \quad \frac{dX}{dh} = 0$$

Definimos $h-P_0 w$ que substituida en P.15 y en las condiciones de frontera dá;

$$P.16 \quad \frac{d^2 X}{dw^2} - \frac{dX}{dw} + P_0 \lambda^2 X = 0$$

$$P.17 \quad \left\{ \begin{array}{l} w = 0 \quad \frac{dX}{dw} = X \\ w = \frac{1}{Pe} \quad \frac{dX}{dw} = 0 \end{array} \right.$$

Es importante que la ecuación P.16 sea autoadjunta ya que entonces todo se reducirá a resolver un problema de Sturm-Louville lo que significa que las soluciones de la ecuación forman un conjunto completo y ortogonal entre sí.

Multiplicamos P.16 por e^{-w} y reorganizamos;

$$P.18 \quad \frac{d}{dw} \left(e^{-w} \frac{dX}{dw} \right) + \lambda^2 Pe e^{-w} X = 0$$

Que es evidentemente una ecuación autoadjunta.

Sea X de la forma

$$P.19 \quad X = Ae^{rw}$$

Si esta solución es aplicada a la ecuación tenemos;

$$Ae^{rw} (r^2 - r + Pe \lambda^2) = 0 \quad \text{de donde} \quad r = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4 \lambda^2 Pe}}{2}$$

SUPOSICION 1) Si $\lambda^2 = 0, r_1 = 0$ y $r_2 = 1$ entonces la solución sería de la forma $X = A + Be^w$ la cual no satisface las condiciones de frontera por lo que se puede concluir que en este caso no hay valor propio posible para la ecuación.

SUPOSICION 2) Si $0 < 4Pe\lambda^2 < 1$ entonces la solución sería de la forma $X = Ae^{r_1 w} + Be^{r_2 w}$ la cual tampoco satisface las condiciones de frontera y se concluye nuevamente que tampoco existen valores propios para la ecuación.

SUPOSICION 3) Si $\sqrt{Pe} \lambda^2 = 1$ $r_1 = r_2 = \gamma/2$ en este caso, la solución sería de la forma $X = A e^{\omega/2} + B e^{-\omega/2}$ la cual tampoco satisface las condiciones de frontera.

SUPOSICION 4) Si $\sqrt{Pe} \lambda^2 > 1$ $r_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{4Pe\lambda^2 - 1}$ i o bien
P.20

$$r_{1,2} = \frac{1}{2} + \gamma i \quad \text{Donde} \quad \gamma = \frac{\sqrt{4Pe\lambda^2 - 1}}{2}$$

Por lo que la solución adoptará la forma;

$$P.21 \quad X = e^{\omega/2} (A \cos \gamma \omega + B \sin \gamma \omega)$$

Usando las condiciones de frontera para el problema se concluye que esta solución las satisface, siempre y cuando γ satisfaga;

$$P.22 \quad \gamma^2 - \gamma/4 = \gamma \cot \gamma / Pe$$

Las soluciones positivas de P.22 se tabulan a continuación junto con los valores correspondientes de λ^2 deducidos usando P.20 para diferentes valores del Péclet.

| | Pe = 1/2 | Pe = 1 | Pe = 2 |
|---------------|-----------|------------|-----------|
| γ_1 | .65327118 | .9601887 | 1.3854165 |
| λ_1^2 | 1.3535263 | 1.1719623 | 1.0846894 |
| γ_2 | 1.8365972 | 3.4310143 | 6.5862661 |
| λ_2^2 | 7.2461786 | 12.021859 | 21.814451 |
| γ_3 | 3.29231 | 6.4381971 | 12.723479 |
| λ_3^2 | 22.17861 | 41.700382 | 81.068459 |
| γ_4 | 4.8158422 | 9.5296178 | 18.955044 |
| λ_4^2 | 46.884672 | 91.5296178 | 179.77185 |
| γ_5 | 6.3616203 | 12.6454094 | 25.212050 |
| λ_5^2 | 81.440426 | 160.15637 | 317.94873 |
| γ_6 | 7.9170527 | 15.771348 | 31.479455 |
| λ_6^2 | 125.85945 | 248.98542 | 495.60304 |
| γ_7 | ----- | 18.902447 | 37.752086 |
| λ_7^2 | ----- | 357.5525 | 712.735 |

Por otro lado, es fácil demostrar que $A = 2\gamma B$. Tomando como base $B = 1$, entonces;

$$P.23 \quad \chi_\lambda = e^{w/2} (2\gamma_\lambda \cos \gamma_\lambda w + \text{Sen } \gamma_\lambda w)$$

Obteniéndose la siguiente forma para la solución a nuestra ecuación P.11.

$$P.24 \quad v(h, \tau) = \sum_{\lambda} A_{\lambda} \chi_{\lambda}(w) e^{-\lambda^2 \tau}$$

Substituyendo P.23 en P.24

$$P.25 \quad v(h, \tau) = \sum_{\lambda} A_{\lambda} e^{w/2} (2\gamma_{\lambda} \cos \gamma_{\lambda} w + \text{Sen } \gamma_{\lambda} w) e^{-\lambda^2 \tau}$$

Lo que ahora nos interesa es conocer el valor de A_{λ} para lo cual se evalua P.25 en $\tau = 0$...

$$P.26 \quad v(h, 0) = \sum_{\lambda} A_{\lambda} e^{w/2} (2\gamma_{\lambda} \cos \gamma_{\lambda} w + \text{Sen } \gamma_{\lambda} w)$$

Multiplicamos P.26 por $\chi_{\lambda}(w) e^{-w}$, integramos sobre w desde cero hasta $1/\rho e$.

$$P.27 \quad \int_0^{1/\rho e} \chi_{\lambda}(w) e^{-w} v(h, 0) dw = \int_0^{1/\rho e} \sum_{\lambda} A_{\lambda} e^{w/2} (\text{Sen } \gamma_{\lambda} w + 2\gamma_{\lambda} \cos \gamma_{\lambda} w) e^{-w} \chi_{\lambda}(w) dw$$

Debido a que P.11 es una ecuación autoadjunta sus soluciones son ortogonales, o sea;

$$\int_0^{1/\rho e} e^{-w} \chi_{\mu}(w) \chi_{\nu}(w) dw = 0 \quad \text{Para } \mu \neq \nu$$

Gracias a esta propiedad P.27 se transforma a;

$$P.28 \quad \int_0^{1/\rho e} \chi_{\lambda}(w) e^{-w} v(h, 0) dw = \int_0^{1/\rho e} A_{\lambda} (\text{Sen } \gamma_{\lambda} w + 2\gamma_{\lambda} \cos \gamma_{\lambda} w)^2 dw$$

Substituyendo P.23 en P.28 y despejando A_λ

$$F-29 \quad A_\lambda = \frac{\int_0^{1/\rho_e} e^{-\omega/2} u(h,0) (\text{Sen } \gamma_\lambda \omega + 2\gamma_\lambda \text{Cos } \gamma_\lambda \omega) d\omega}{\int_0^{1/\rho_e} (\text{Sen } \gamma_\lambda \omega + 2\gamma_\lambda \text{Cos } \gamma_\lambda \omega)^2 d\omega}$$

Integrando las expresiones anteriores que definen a A_λ obtenemos:

$$P.30 \quad A_\lambda = u(h,\rho) \left[\frac{\text{Sen } \gamma/\rho_e + 1/\rho_e^2 (\gamma_e^{1/\rho_e} - \gamma \text{Cos } \gamma/\rho_e - 1/2 \text{Sen } \gamma/\rho_e)}{\lambda^2 (1 + \rho_e/\gamma [\text{Sen } 2(\gamma/\rho_e - \psi) + \text{Sen } 2\psi])} e^{-1/2\rho_e} \right]$$

Donde

$$\psi = \tan^{-1} \frac{1}{2\gamma_\lambda} ; \quad \lambda^2 = \frac{\gamma^2 + 1/4}{\rho_e} ; \quad h = \rho_e \omega$$

De esta forma si usamos P.30 en P.25 podremos calcular mediante parámetros conocidos ($\lambda, \gamma_\lambda, \rho_e$ y ψ) la función $U(h,c)$ para un valor dado de distancia (h) y de tiempo (τ).

Q. Primer paso. Cargado de la torre.

Con la finalidad de expresar todos los resultados en forma adimensional y recordando nuestra definición de $U(h,\tau)$ tenemos:

$$Q.1 \quad \frac{c(h,\tau)}{c^0} = \frac{v(h,\tau)}{c^0} + 1$$

Aplicando P.25 a Q.1. obtenemos:

$$Q.2 \quad \frac{c(h,\tau)}{c^0} = - \sum \left[\frac{A_\lambda}{(-c^0)} e^{\omega/2} \right] \left[(\text{Sen } \gamma_\lambda \omega + 2\gamma_\lambda \text{Cos } \gamma_\lambda \omega) e^{-\lambda^2 \tau} \right] + 1$$

Donde el factor $\left(\frac{A_\lambda}{-c^0}\right)$ se obtiene directamente a partir de P.30, ya que $U(h,0) = -c^0$, dada la condición inicial de este problema.

A continuación se enlistan los valores correspondientes de $\left(\frac{A_\lambda}{-c^0}\right)$ para cada raíz de la ecuación y en tres diferentes regímenes de flujo.

| | Pe= $\frac{1}{2}$ | Pe=1 | Pe=2 |
|------------------------|-------------------|-----------|------------------------|
| $\Lambda_{1/-c^\circ}$ | 0.4101452 | 0.3772164 | 0.544917 |
| $\Lambda_{2/-c^\circ}$ | 0.0614727 | 0.0352101 | 0.006617 |
| $\Lambda_{3/-c^\circ}$ | 0.012802 | 0.0036157 | 9.562×10^{-4} |
| $\Lambda_{4/-c^\circ}$ | 0.0042891 | 0.0011217 | 2.916×10^{-4} |
| $\Lambda_{5/-c^\circ}$ | 0.001895 | 0.0004899 | 1.243×10^{-4} |
| $\Lambda_{6/-c^\circ}$ | .0009917 | .0002534 | 6.4×10^{-5} |
| $\Lambda_{7/-c^\circ}$ | ----- | .0001474 | 3.71×10^{-5} |

Con estos valores podemos sacar las gráficas $\left[\frac{C(h,c)}{C^0} \text{ vsh} \right]$ o sea el perfil de concentración a lo largo de toda la torre - para un tiempo dado. Se anexa esta información en la figura Q.1 donde suponemos que la mezcla a separar contiene dos sustancias, la primera de las cuales se calcula usando un Péclet de $\frac{1}{2}$ con un factor $\alpha = 10$ (se difunde lentamente y es muy afín a la resina), mientras que la segunda tiene un Péclet de 1 y un factor $\alpha = 1$ (se difunde más rápido que la primera y es menos afín a la resina). Por otro lado se ilustra el comportamiento de este fenómeno para estos valores del Péclet y tiempos modificados de operación en la Figura Q.2

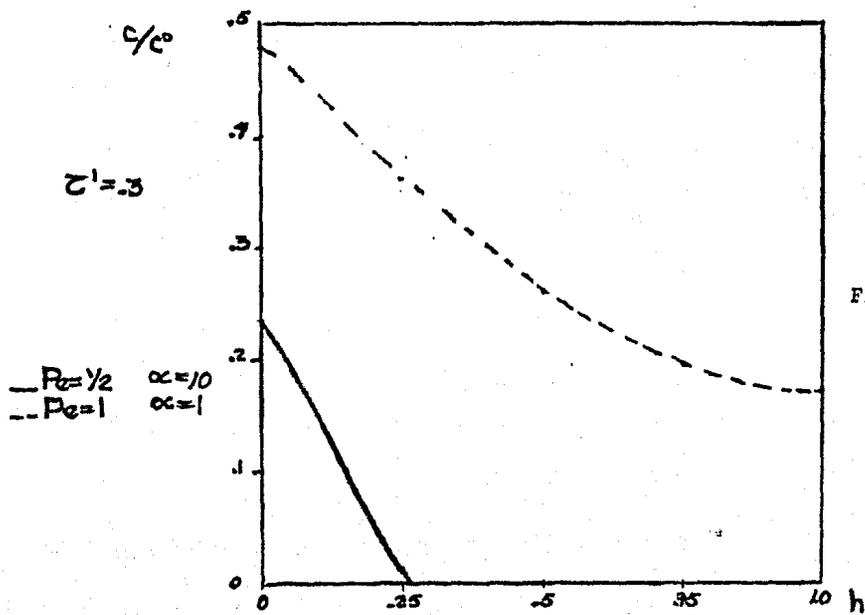


FIGURA Q.1.

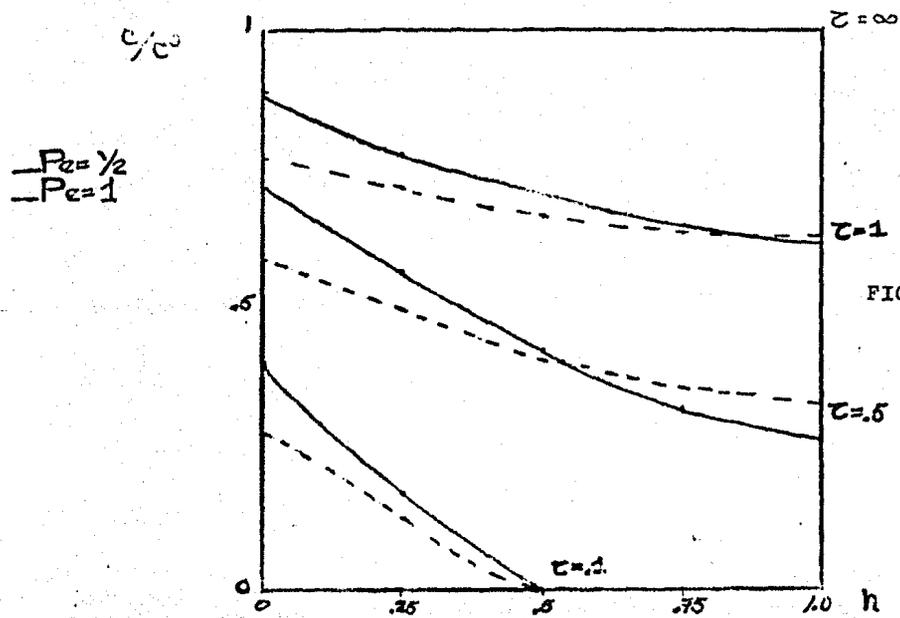


FIGURA Q.2.

DISCUSION

Analizando la figura Q.2. se observa:

1) Un comportamiento próximo a la linealidad con mayores desviaciones conforme menor es el tiempo de operación y la altura de la torre, lo cual es fácil de entender en función de la difusividad propia de las especies.

2) Se observa que, para tiempos iguales, mientras mayor es el Péclet, mas uniforme es el perfil de concentración siendo este mas bajo a Péclets mayores. Esto es claro, ya que Péclets grandes se obtienen con coeficientes de difusión altos y/o velocidades y altura de la torre pequeñas.

R. Segundo paso. Elución de las especies cargadas a la torre. Recordamos la definición dada anteriormente para $u(h, \tau)$;

$$R.1 \quad u^*(h, \tau) = c^*(h, \tau) - c^0$$

Para este proceso $c^0 = 0$, sustituimos P.24 en R.1.

$$R.2 \quad c^*(h, \tau) = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^* X_{\lambda}(\omega) e^{-\lambda^2 \tau}$$

En este caso la condición inicial esta dada por;

$$R.3 \quad c^*(h, 0) = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^* X_{\lambda}(\omega) \quad \text{o bien:}$$

$$R.4 \quad c(h, T) = \sum_{\lambda} A_{\lambda} X_{\lambda}(\omega) e^{-\lambda^2 T} + c^0$$

De tal forma que para el tiempo T de cargado de la torre (primer paso) corresponda $\tau = 0$ o sea el inicio del segundo paso (elución de la torre)

Los valores de A_{λ}^* se obtienen de la siguiente manera. Igualando R.3 y R.4 multiplicamos por $e^{-\lambda^2 T} X_{\mu}(\omega)$ para después integrar;

$$R.5. \quad \sum_{\lambda} A_{\lambda}^* \int_0^{y_{Pc}} e^{-\lambda^2 \omega} X_{\lambda} X_{\mu} d\omega = \sum_{\lambda} e^{-\lambda^2 T} A_{\lambda} \int_0^{y_{Pc}} X_{\lambda} X_{\mu} e^{-\lambda^2 \omega} d\omega + c^0 \int_0^{y_{Pc}} e^{-\lambda^2 \omega} X_{\mu} d\omega$$

Gracias a la ortogonalidad de las soluciones de una ecuación auto adjunta R.5 se transforma en:

$$R.6. \quad A_{\lambda}^* \int_0^{y_{Pc}} e^{-\lambda^2 \omega} X_{\lambda}^2 d\omega = e^{-\lambda^2 T} A_{\lambda} \int_0^{y_{Pc}} X_{\lambda}^2 e^{-\lambda^2 \omega} d\omega + c^0 \int_0^{y_{Pc}} e^{-\lambda^2 \omega} X_{\lambda} d\omega$$

Con lo cual obtenemos:

$$R.7 \quad A^* = A_\lambda e^{-\lambda^2 T} + C^0 \frac{\int_0^{1/\rho_2} e^{-\omega} X_\lambda d\omega}{\int_0^{1/\rho_2} e^{-\omega} X_\lambda^2 d\omega}$$

$$R.8 \quad \text{Pero } \frac{A_\lambda}{v(h,0)} = \frac{\int_0^{1/\rho_2} e^{-\omega} X_\lambda d\omega}{\int_0^{1/\rho_2} e^{-\omega} X_\lambda^2 d\omega} \quad \text{De la ecuación P.29}$$

Substituimos R.8 en R.7 recordando que en el primer proceso

$$v(h,0) = -C^0$$

$$R.9 \quad A_\lambda^* = A_\lambda (e^{-\lambda^2 T} - 1)$$

Usando R.9 encontramos que R.2 se transforma en

$$R.10 \quad C^*(h,c) = \sum_{\lambda} A_\lambda (e^{-\lambda^2 T} - 1) X_\lambda(\omega) e^{-\lambda^2 z}$$

Finalmente transformamos nuestros resultados a una forma adimensional;

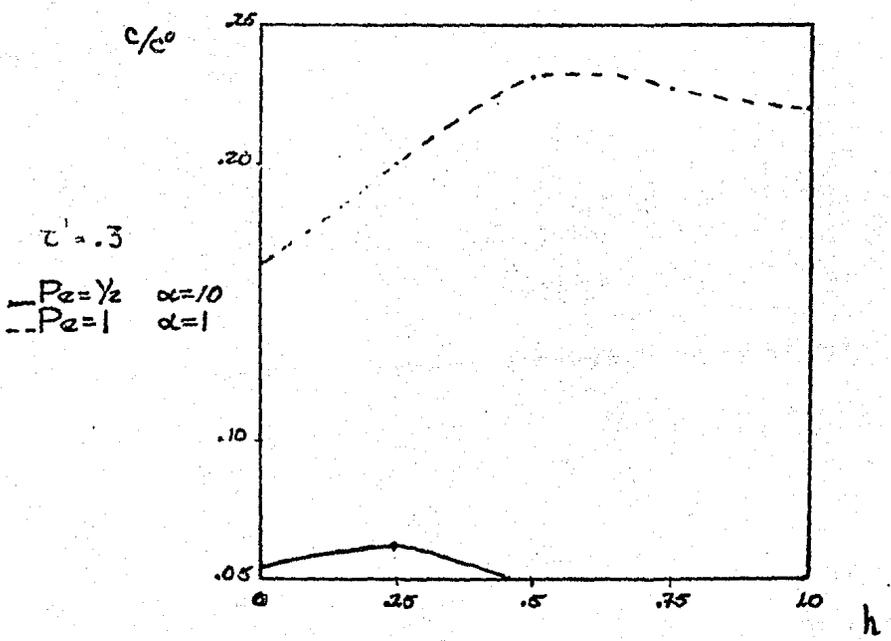
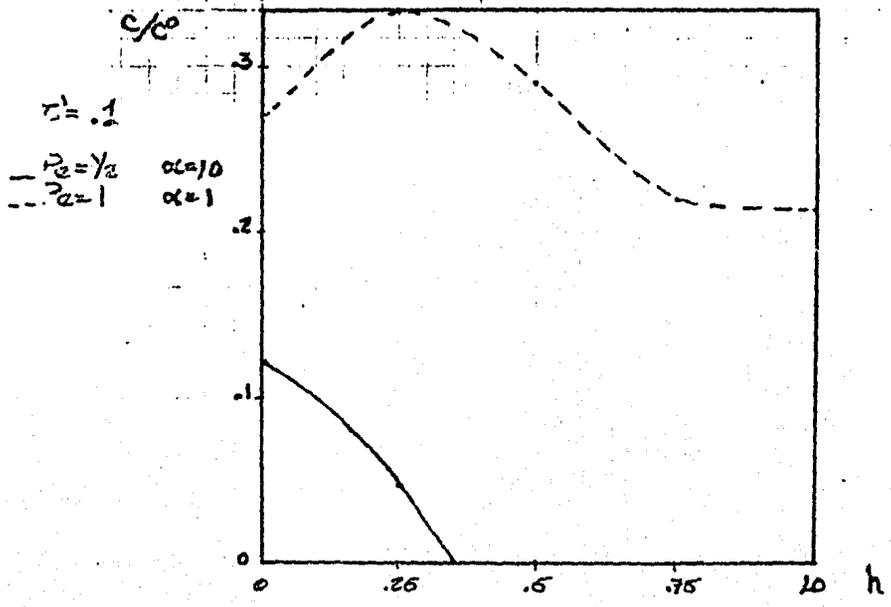
$$R.11 \quad \frac{C^*(h,c)}{C^0} = \sum_{\lambda} \left(\frac{A_\lambda^*}{C^0} \right) e^{\omega/2} (\text{Sen } \gamma_\lambda \omega + \alpha \gamma_\lambda \text{Cos } \gamma_\lambda \omega) e^{-\lambda^2 c}$$

$$R.12 \quad \text{Siendo;} \quad \left(\frac{A_\lambda^*}{C^0} \right) = \left(\frac{A_\lambda}{-C^0} \right) (1 - e^{-\lambda^2 T})$$

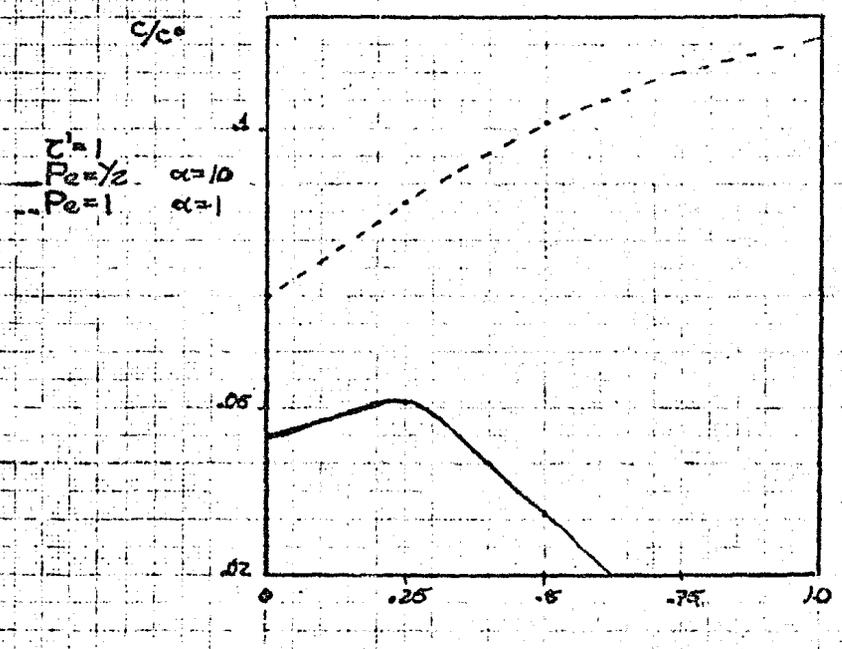
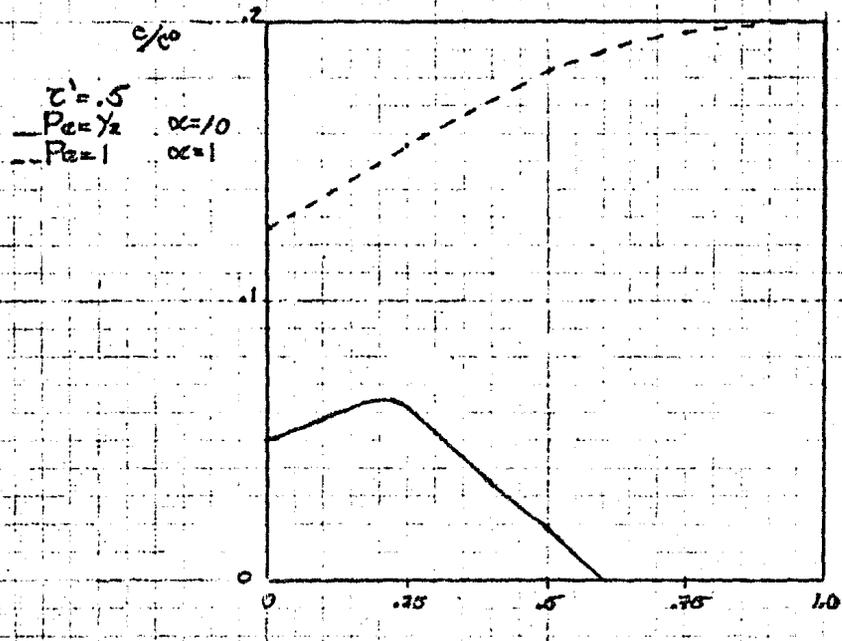
A continuación se enlistan los valores correspondientes de $\left(\frac{A_\lambda^*}{C^0} \right)$ por cada raíz de la ecuación y en tres diferentes casos elegidos al azar, donde llamamos T al tiempo de operación del proceso de cargado de la torre.

| | CASO A. | CASO B | CASO C |
|-----------------|------------|-----------|------------------------|
| | Pe= ½ T=.1 | Pe=1 T=.1 | Pe= T=.5 |
| A_1^*/c° | .0519211 | .0417161 | .228113 |
| A_2^*/c° | .0316886 | .0246282 | .0066169 |
| A_3^*/c° | .0114086 | .0085598 | 9.562×10^{-4} |
| A_4^*/c° | .0042496 | .0011216 | 2.916×10^{-4} |
| A_5^*/c° | .0018944 | .0004899 | 1.243×10^{-4} |
| A_6^*/c° | .0009917 | .0002534 | 6.4×10^{-5} |
| A_7^*/c° | ----- | .0001474 | 3.71×10^{-5} |

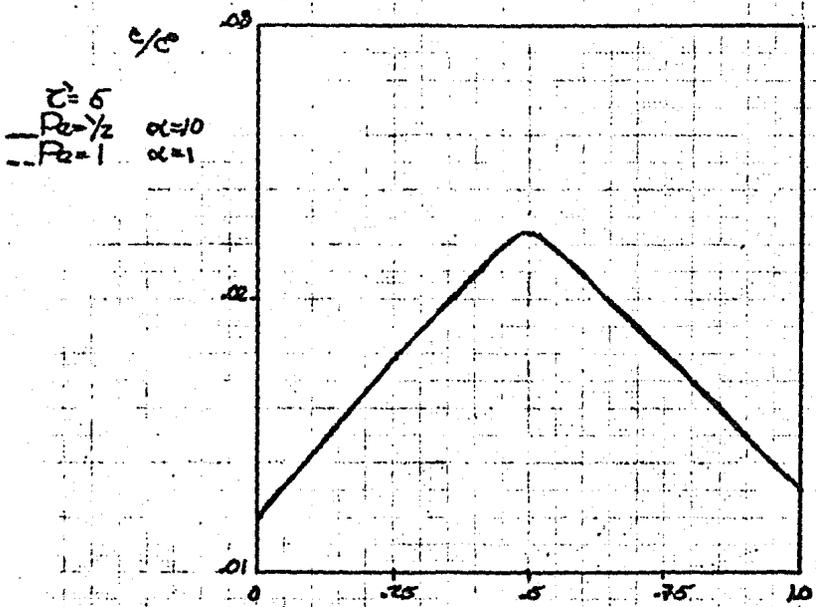
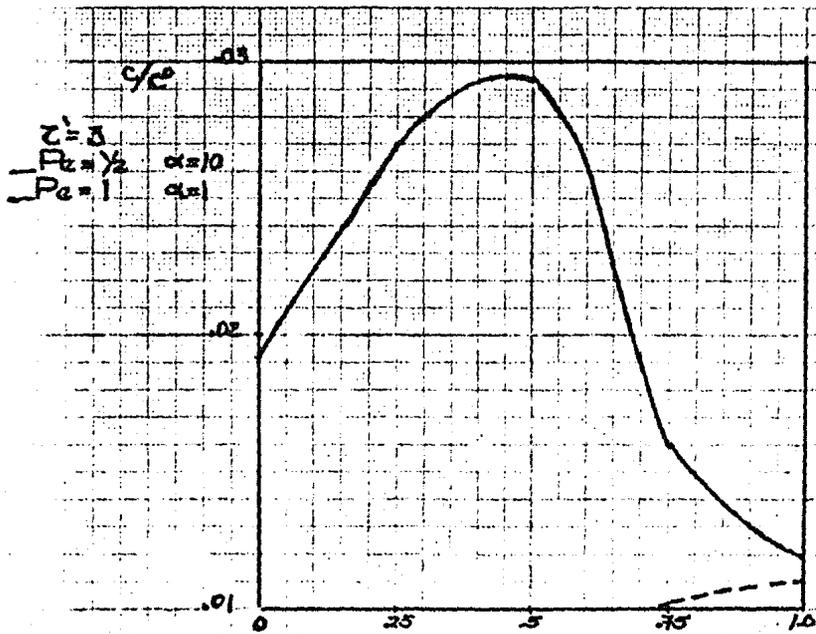
Una vez conocidos estos valores podemos generar las gráficas de $\left[\frac{c(h,t)}{c^\circ} \right] vs h$ o sea el perfil de concentración a lo largo de toda la torre para un tiempo, dado. Se anexa esta información en las figuras R.1 para las sustancias ya graficadas en el primer paso (figura Q.1). Además se traza la gráfica correspondiente a la salida de la torre para distintos tiempos de operación en la figura R.2.



FIGURAS R.1.



FIGURAS R.1.



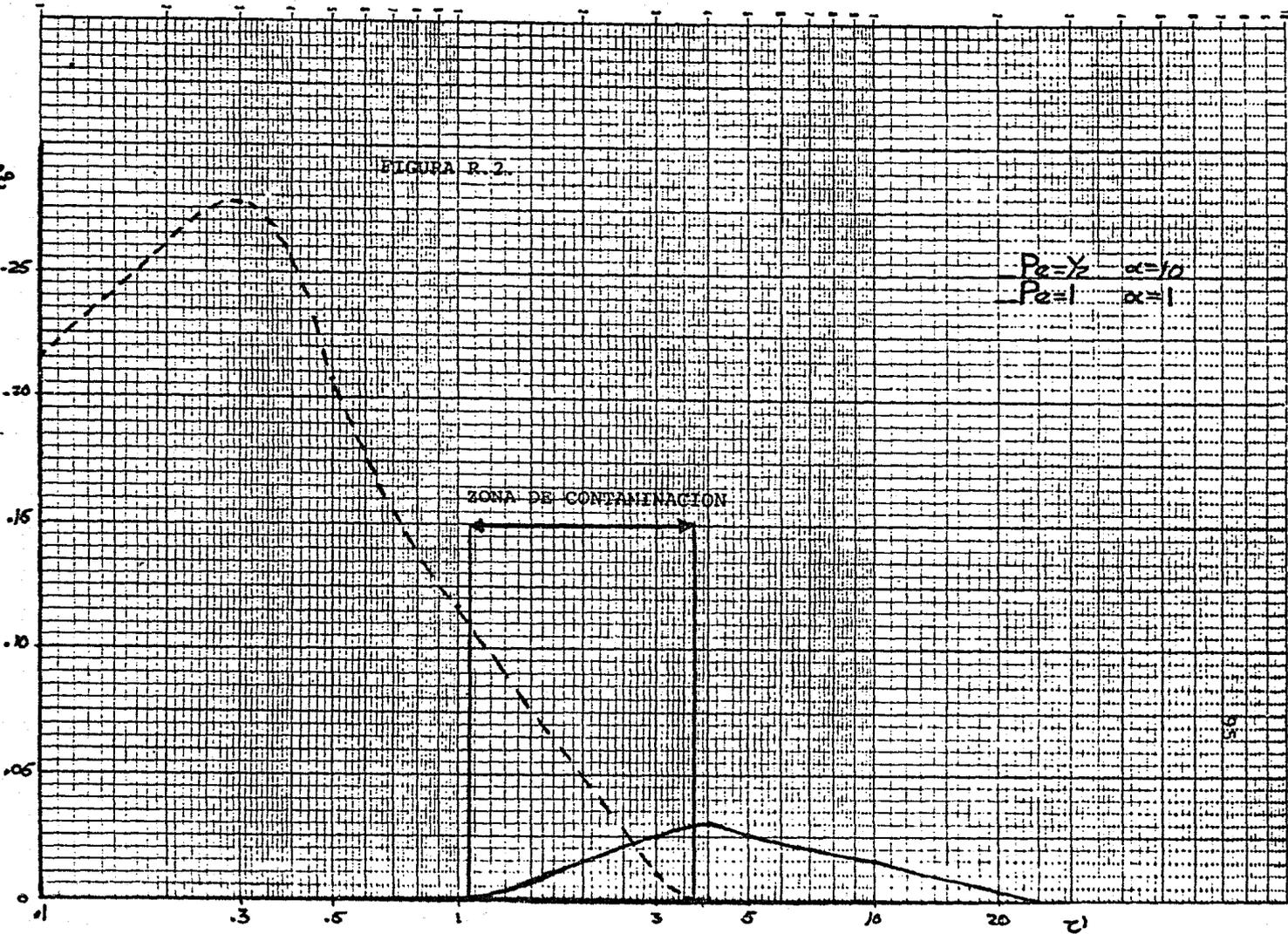
FIGURAS B.1.

‰

FIGURA R.2.

$P_e = \frac{1}{2}$ $\alpha = 10$
 $P_e = 1$ $\alpha = 1$

ZONA DE CONTAMINACION



5.0

DISCUSION.

Analizando el fenómeno se observa que al aumentar el valor del Péclet, la distribución de concentraciones se vuelve mas - uniforme a lo largo de la columna, lo cual puede explicarse en función del aumento en la difusividad de las especies o bien por la disminución de la velocidad de flujo de la alimentación. Por otro lado y como era de esperarse, al aumentar el tiempo de elución disminuyen los valores de concentración graficados, lo que es un indicio del movimiento de las especies a lo largo de la columna hasta ser extraídas de la misma, conforme transcurre el tiempo.

Asimismo en las figuras R.1 conforme aumenta el tiempo se nota la progresiva elución y extracción del sistema de la especie mas móvil y menos afín a la resina, mientras que la mas afín se va distribuyendo con uniformidad hasta que inicia su extracción en un tiempo C mayor que 1.

En la figura R.2 se observa claramente como la primera substancia en ser eluída de la torre es la mas móvil y menos afín a la resina, para ser seguida por la substancia menos móvil que aparece mas tarde, contaminando fuertemente el final del pico de elución de la primera substancia. Por lo que el segundo componente se obtiene puro, tan solo después de un tiempo C de 4 y nunca alcanzará los niveles de concentración de la substancia mas móvil debido a su alta afinidad por la resina.

Sin embargo es forzoso que se obtenga de la torre todo lo que se ha introducido a la misma cuando el tiempo de operación transcurrido sea lo suficientemente alto, por lo que el área bajo las dos curvas dadas en la figura R.2 debe ser 0.3, ya que en el primer paso se introdujeron $C^\circ \frac{\text{moles}}{\text{l-seg.}}$ durante 0.3 seg. Al efectuar los cálculos se encuentran los valores .32331 y .27939 para las substancias mas y menos móvil respectivamente. Las diferencias observadas se atribuyen a errores al integrar numéricamente el área bajo las curvas.

V CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han presentado dos métodos para separar mezclas de tierras y uranio, obtenidas de la operación de reactores nucleares. Los métodos analizados y las principales conclusiones obtenidas fueron las siguientes:

V.1 Extracción por Solventes:

Para este método de separación que usa equipos de múltiple - etapa, se observó que las diferentes sustancias que intervienen en la mezcla original no pueden ser separadas en sustancias - puras, sino por grupos, los cuales dependen de las constantes - de distribución de aquellas. Los grupos así obtenidos, podrían ser reprocesados en otras torres para lograr una separación mas fina. (Esto último no se incluyó en esta tesis, ya que no es el propósito de ésta el desarrollo de un esquema de separación - - completa, sino el de analizar la potencialidad del método de - - extracción).

V.2 Intercambio Iónico.

Debido a la falta de datos experimentales, no fué posible analizar para un caso práctico la potencialidad real de las resinas para separar mezclas de tierras raras. Como consecuencia, se -- planteó un caso hipotético para ilustrar el funcionamiento de una columna de intercambio iónico cuyo modelo matemático se describe en detalle. Este modelo predice, para el caso analizado, que es factible separar una mezcla de dos sustancias casi totalmente, dejando solo una pequeña porción contaminada.

Debe mencionarse que la simplificación introducida, en cuanto a la dependencia de la curva de equilibrio $q = q(c)$, tuvo el propósito de poder resolver analíticamente el problema. Si para un caso real esto no sucede, será necesario el uso de métodos numé^{ri}cos para resolver la ecuación diferencial parcial que describe el fenómeno.

Finalmente, debe resaltarse el hecho de que los resultados obtenidos para la columna de intercambio iónico, indican que este método tiene grandes posibilidades de éxito para separar substancias, tomando en cuenta el valor de las tierras raras valdría la pena el obtener los datos de equilibrio necesarios para diseñar columnas apropiadas para llevar a cabo dicha tarea.

VI. REFERENCIAS

M. BENESOVA, L. RUCA

"Possibility of using solvent extraction of dissociated ion pairs for isolating actinides from highly radioactive wastes"

Nuclear Research Institute,
Res, Czechoslovakia (1972)

CUILLERDIER CHRISTINE

"Contribution a l'etude des complexes pseudohalogenures des lanthanides et des actinides trivalents en solutions"

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Tesis Doctoral (1982)

F. HELFFERICH, D. B. JAMES

"An equilibrium theory for rare-earth separation by displacement development"

J. of Chromatography 46 (1970) 1-28

F. SCHOEBRECHTS, E. MERCINY, G. DUYCKAERTS

"Extraction des complexes des lanthanides trivalents avec différents acides aminopolyacétiques sur e'changeur d'ions préconditionné"

J. of Chromatography 79 (1973) 293-304

F. SCHOEBRECHTS, E. MERCINY, G. DUYCKAERTS

"Contribution de la Chromatographie en phase liquide á haute performance á la séparation des lanthanides trivalents sur résine cationique en présence d'edta"

J. of Chromatography 179 (1979) 63-74

CARNAHAN BRICE

"Applied numerical methods"
New York Wiley (1969)

BENEDICT, H, PIGFORD, WOLFGANGLEV

"Nuclear Chemical Engineering"
Second Edition (1981)
Mc Graw Hill

BRAUN MARTIN

"Differential Equations and their Applications"
Short version
Springer Verlag (1978)

KRZYZANSKI MIROSLAW

"Partial differential equations of second order"
Warszawa Polish Scientific Publishers (1979)

A.R. MITCHEL, D.F. GRIFFITHS

"The front Difference Method in Partial Differen-
tial Equations"
J.Wiley.Wiley Interscience (1980)

PAUL PASCAL

"Nouveau Traité de Chimie Minérale" Tome VII
Deuxième Fascicule
Masson et Cie. Editeurs (1969)

POITRENAUD CLAUDE

"La química del Uranio en solución"
Institut National des Sciences et techniques Nu-
cléaires Saclay - Francia (1981)

D. RICHTMYER, K.W. MORTON

"Difference Methods for Initial-Value Problems"

Second Edition

Interscience Publishers (1977)

D.I. RYABCHIKOV, V.A. RYABUKHIN

"Yttrium and the lanthanide elements"

Ann Arbor-Humphrey Science Publishers (1970)

S.R. VARADHAN

"Lectures on diffusion problems and partial differential equations"

Berlin Springer (1980)

B. ZEIGLER

"Theory of modelling and simulation"

New York Wiley (1976)

BURROUGHS-B6700/B7700 CANDE

Language Manual

IIMAS-UNAM