



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores
"CUAUTITLAN"

**Simulación de la Degradación del Tributil-
fosfato (TBP) y Construcción de un
Extractor a nivel Laboratorio.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

María Trinidad Armenta Laguna

DIRECTOR DE TESIS
DR. MICHEL CASSIR KHURY

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO, 1985



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 está 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.

PROLOGO.

La presente tesis constituye la tercera etapa del estudio iniciado a cerca de la problemática en la purificación de uranio (proceso de obtención de uranio como combustible nuclear), debida a la interferencia de los productos de degradación del fosfato de tributilo (disolvente en la extracción).

Una vez que quedó establecido (en las etapas anteriores) un método de cuantificación adecuado tanto para TBP como para sus productos de degradación, se procedió aquí - al estudio de la degradación del disolvente a nivel laboratorio.

Se pretende llevar a cabo la simulación de la degradación en las dos formas siguientes:

- a) Contacto de las dos fases en un matraz agitado -
(por lotes).
- b) Contacto por etapas a contracorriente en un extractor construido para este fin.

Conociendo la magnitud de dicha degradación podremos

determinar el momento adecuado para realizar la regeneración del disolvente, y por lo tanto, lograr la mejor operación de purificación de nitrato de uranilo en el proceso antes mencionado.

INDICE.

	Página
CAPITULO I.- Introducción.	
I.1.- Antecedentes y objetivos	3
I.2.- Importancia del TBP como agente de extracción.	5
I.2.1.- Propiedades.	7
I.2.2.- Aplicaciones.	8
CAPITULO II.- Consideraciones teórico prácticas sobre la extracción de nitrato de uranio por TBP.	
II.1.- Generalidades sobre la extracción.	15
II.2.- Equilibrio de reparto.	17
II.3.- Parámetros de la extracción.	21
CAPITULO III.- Simulación de la degradación.	
III.1.- Parámetros de la simulación.	24
III.2.- Descripción del experimento.	25
III.3.- Inconvenientes del método.	29
CAPITULO IV.- Analisis de resultados.	
IV.1.- Estudio de las funciones de ϕ de DEG. con respecto a la concentración de -	

	Página
ácido nítrico a diferentes temperaturas.	33
IV.2.- Elementos de cinética a partir de funciones de % de degradación con respecto al tiempo.	34
IV.3.- Conclusiones del capítulo.	50
CAPITULO V .- Elección y construcción de un extractor.	
V.1.- Selección de un extractor adecuado.	52
V.2.- Variables de diseño del extractor	64
V.3.- Construcción	68
V.4.- Operación	71
V.5.- Otros usos del extractor.	72
Conclusión y proyección.	73
CONCLUSIONES GENERALES.	80
APENDICE DE ESTADISTICA.	82
BIBLIOGRAFIA.	84

PLAN DE TRABAJO.

Este estudio se dividió en dos partes:

I.- Simulación de la degradación:

Con el fin de obtener una primera aproximación de la magnitud de la degradación del fosfato - de tributilo, se procedió aquí de acuerdo a la siguiente secuencia:

- a).- Se seleccionaron los dominios de estudio de los diferentes parámetros de la simulación (temperatura, concentración de ácido nítrico y tiempo de degradación).
- b).- Se degradaron muestras de TBP a diferentes condiciones de acuerdo al inciso anterior.
- c).- Se cuantificó la degradación por cromatografía de gases.
- d).- Interpretación de resultados.

II.- Implementación de un extractor.

A fin de conseguir acercarnos más a las condiciones de operación industriales, decidimos - determinar la magnitud de la degradación del fosfato de tributilo después de efectuarla en un extractor a nivel laboratorio. Esta parte se desarrolló de la siguiente manera:

- a).- Se seleccionó un extractor adecuado.
- b).- Se eligió el material de construcción.
- c).- Se diseñó el extractor.
- d).- Se construyó el extractor.
- e).- Se verificó la operación del extractor.

CAPITULO I

INTRODUCCION

I.1.- Antecedentes y objetivos.

Con el fin de resolver los problemas debidos a la degradación del fosfato de tributilo, agente extractor en el proceso de purificación de uranio para la fabricación del combustible nuclear, se han ido desarrollando en nuestro laboratorio varios trabajos. (1), (2), (3).

En la primera etapa, se efectuó el estudio cromatográfico del fosfato de tributilo (TBP) y sus productos de degradación (2) para establecer un método de cuantificación rápido y preciso de las sustancias mencionadas (TBP, HDBP y H₂MDP). La primera dificultad para lograr dicho objetivo fue la interferencia del queroseno en las determinaciones cuantitativas, más marcada cuando se tienen que determinar concentraciones pequeñas (menores que 10^{-4} M).

En la segunda parte del estudio se procedió a eliminar la interferencia del queroseno, para ello se extrajo con alcohol amílico que resultó ser el disolvente más apropiado. También se evaluaron las condiciones experimenta--

les por medio de balances de materia basados en diagramas de equilibrio, considerando la influencia del ácido nítrico en las etapas de extracción, lavado y desextracción. (3).

Los principales objetivos de este estudio son:

- 1.- Establecer las curvas de variación del porcentaje de degradación del TBP en función de la temperatura, la concentración de ácido nítrico y el tiempo de degradación.
- 2.- Analizar las curvas indicando los ordenes de magnitud de la degradación en condiciones industriales.
- 3.- Deducir a partir de los resultados experimentales algunos parámetros cinéticos de la degradación.
- 4.- Construir un extractor a nivel laboratorio con el fin de acercarse lo más posible a la operación - realizada a nivel industrial.

I.2.- Importancia del TBP como agente de extracción en procesos hidrometalúrgicos.

Para la obtención de metales puros a partir de minerales se han desarrollado diferentes procesos industriales - que pueden clasificarse a groso modo en pirometalúrgicos (caracterizados por efectuar operaciones a altas temperaturas) e hidrometalúrgicos (caracterizados por disolver los minerales generalmente en disoluciones acuosas).

La elección de uno de ellos depende del costo comparativo y de la viabilidad del método para el metal específico.

Los procesos hidrometalúrgicos constan en general de las etapas sucesivas siguientes:

Concentración	Separación	Purificación	Recuperación
del	--- sólido ---	de	--- del
mineral	líquido	concentrados	metal

La etapa correspondiente a la purificación de concentrados puede realizarse mediante diferentes métodos: extracción con disolventes, intercambio iónico, precipitación y electrodeposición principalmente.

La extracción con disolventes es una buena opción si las velocidades de transferencia de masa y separación son relativamente altas al igual que la eficiencia del equipo utilizado.

En la extracción líquido-líquido se ponen en contacto disolución a purificar y disolvente con el fin de extraer el metal (en todas sus formas) en el disolvente y posteriormente reextraerlo en disolución acuosa pero ahora libre de la mayor cantidad de impurezas.

La eficiencia de la extracción depende de la selectividad del disolvente usado así como entre otras cosas de la estabilidad del o de los compuestos formados, en la misma extracción, con el disolvente; esta estabilidad debe ser la suficiente para que haya extracción pero no muy alta para que la reextracción no se dificulte.

Existe una gran variedad de disolventes usados en metalurgia así como son diferentes los sistemas de extracción. Uno de los disolventes más utilizado y con mayor auge actualmente es el TBP con el cual se extraen varias especies selectivamente dependiendo de las condiciones y los medios utilizados.

I.2.1.- Propiedades.

Analizemos ahora como se reflejan las propiedades del TBP en el comportamiento del mismo como agente de extracción.

Peso molecular.- 266.32 gr/mol.

Color.- Incoloro.

Densidad.- 0.9727 ± 0.0004 gr/ml a 25°C .

Solubilidad en agua.- 0.42 gr/lt a 25°C .

Soluble en la mayoría de solventes orgánicos.

Viscosidad.- 33.2 mP a 25°C .

Tensión Superficial.- 26.7 mN/m a 25°C .

Tensión interfacial.- Agua-TBP saturado-aire 42.1
mN/m.

Tensión interfacial.- TBP- agua saturada-aire -
35.6 mN/m.

Conductividad eléctrica.- 6×10^{-4} ohm⁻¹cm⁻¹.

Su alto punto de ebullición impide que en las operaciones de extracción se pierdan grandes cantidades de disolvente por evaporación, problema que se presenta cuando se trabaja con disolventes muy volátiles y temperaturas relativamente altas. Su densidad tan semejante a la del agua y su viscosidad hacen del TBP un disolvente que debe manejarse de preferencia mezclado con algún diluyente que facilite la rápida separación de las fases cuando se efectúa la sedimentación.

El TBP es una sustancia con grupos donadores que solvatan fácilmente algunos cationes metálicos pudiendo sustituir la solvatación del agua. Así que las especies que están originalmente en fase acuosa son más estables en la fase orgánica y por lo tanto la extracción se efectúa.

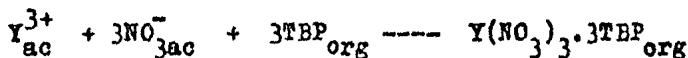
I.2.2.- Aplicaciones.

El TBP se usa como plastificante de resinas, plásticos, esteres de celulosa y lacas (4), pero su uso principal es como agente de extracción porque se sabe que es factible extraer varias especies con buenos rendimientos como mencionaremos en seguida.

Las tierras raras se extraen de disoluciones acuosas

con TBP en varias etapas a contracorriente con el fin de purificarlas (5). Existen en la literatura datos de equilibrio para la extracción de tierras raras con TBP puro (6), también se reportan los coeficientes de reparto de tierras raras entre mezclas de TBP-queroseno y disoluciones acuosas de nitratos (6).

Algunos ejemplos de extracción de tierras raras se dan según los siguientes equilibrios:

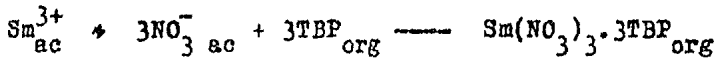


El itrio se extrae de disoluciones acuosas en presencia de nitratos, cuando se tiene HNO_3 6 M la constante de equilibrio vale $10^{0.4}$ cuando se extrae con TBP puro.

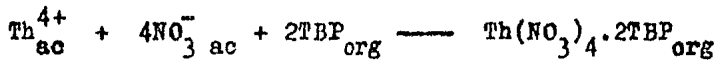


El praseodimio se extrae con TBP puro, cuando el nitrato de praseodimio es 0.5 M la constante de extracción es $K = 10^{0.57}$.

El samario y el torio tienen las siguientes constantes de extracción si el HNO_3 es menor de 4 M y el TBP 19% en queroseno.

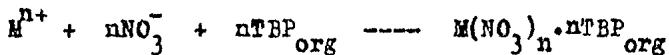


$$k = 10^{0.77}$$



$$k = 10^{4.76}$$

En general las tierras raras pueden extraerse según el equilibrio:



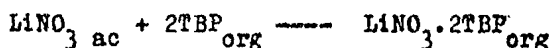
Aunque para cada elemento se tenga una constante diferente dependiendo de sus características propias y de las condiciones de extracción en cada caso.

Inicialmente en el proceso térmico de obtención de -

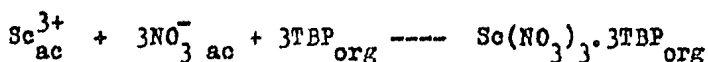
ácido fosfórico (H_3PO_4) éste se purificaba por extracción con eter puro; actualmente se sabe que utilizando una mezcla TBP-eter isopropílico puede extraerse H_3PO_4 más eficientemente y ahorrando hasta 3.7 veces energía calorífica y hasta 13 veces energía eléctrica dando al ácido una pureza que amplía sus aplicaciones. (7).

También puede extraerse ácido clorhídrico. Cuando la concentración de HCl en fase acuosa son menores que 4 M no se extrae apreciablemente pero, para concentraciones mayores de 4 M la extracción se hace apreciable. Para concentraciones entre 4 y 7 M, se extrae un ion del tipo $(TBP)_n(H_2O)_p \cdot H^+Cl^-$ y cuando las concentraciones son mayores de 9 molar el ion Cl^- puede sustituirse por HCl_2^- .

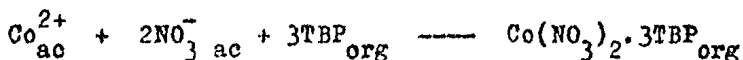
Pueden extraerse un gran número de iones metálicos en diferentes condiciones de operación:



Quando se extrae con TBP 0.1/hexano $k = 10^{0.2}$.



Cuando se extrae con TBP puro $k = 10^{0.4}$



Se extrae con TBP puro.

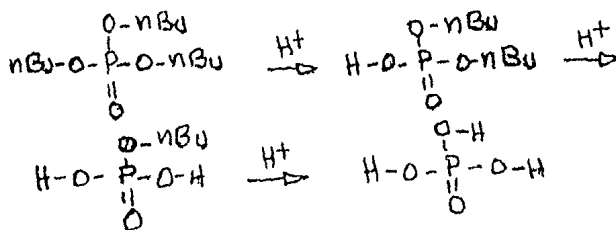
Otro uso muy importante es el de agente de extracción en la purificación de uranio en el proceso de obtención - del mismo para combustible nuclear. En este proceso se comienza por preconcentrar el mineral mediante una lixivia--ción que puede ser ácido o básica.

Con el fin de preparar los concentrados para la purificación se efectúa una digestión con ácido nítrico.

La purificación consta de tres partes extracción, lavado y desextracción. La extracción consiste en poner en contacto el licor de digestión y la fase orgánica que es - una mezcla TBP-queroseno (30% - 70% en volumen) para que la sal de nitrato de uranilo ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) que está originalmente en la fase acuosa, pase a la fase orgánica selectivamente. Después de la extracción se efectúa un lavado con agua que contiene ácido nítrico o el propio nitrato de uranilo con el objeto de eliminar las impurezas que pudie-

ran encontrarse en el extracto orgánico. Para efectuar la desextracción se hacen pasar a contracorriente el extracto lavado y agua desmineralizada y de esta forma el nitrato de uranio se recupera en la fase acuosa con un grado de impurezas muy bajo. (1).

La disolución acuosa que originalmente contiene ácido nítrico del orden de concentración 3 M, al poner en contacto a contracorriente con el disolvente se da lugar a la posible hidrólisis del TBP que se degrada en medio ácido según los equilibrios siguientes:



La presencia de los productos de degradación en el seno de la extracción disminuye la eficiencia de la misma por sus propiedades tensioactivas que impiden la rápida sedimentación. Además el HDBP forma complejos con el nitrato de uranio que son difícilmente reextraíbles por su gran estabilidad.

Por lo anterior se llega a un punto en que la regeneración

ración del disolvente se hace absolutamente necesaria, lo deseable es que pudiese predecirse la magnitud de la degradación de manera que se evite llegar al punto mencionado; razón por la cual se inició la serie de trabajos de la que el presente forma parte.

CAPITULO II.

CONSIDERACIONES TEORICO PRACTICAS SOBRE LA EXTRACCION DE NITRATO DE URANILO POR TBP.

II.1.- Generalidades sobre la extracción.

Podemos escribir la ley de acción de masas para un -
equilibrio de reparto:



$$K = \frac{A_{s2}}{A_{s1}} \quad \left(\begin{array}{l} \text{actividad de A en s2} \\ \text{actividad de A en s1} \end{array} \right)$$

s2.- Solvente 2 s1.- Solvente 1.

Se puede favorecer la extracción de una sustancia ---
que esté originalmente en una fase si se induce la forma---
ción de compuestos que sean más estables en la otra fase.

Generalmente en metalurgia se desea purificar metales
que se encuentran como iones en disoluciones acuosas y en
la mayoría de los casos es necesario agregar componentes a

la fase acuosa u orgánica o bien utilizar un disolvente - muy específico.

En base al tipo de sustancias utilizadas como disolventes o a las que se adicionan para favorecer la extracción se han clasificado diferentes tipos de sistemas de extracción: (8).

1.- Extracción directa o provocada de sales minerales

Se incluyen en esta parte dos casos: a).- Cuando la extracción se efectúa por reparto simple de una sal constituida del ion metálico y un anion presente o adicionado intencionalmente. b).- Extracción provocada por un agente solvatante que sustituye la solvatación en la fase acuosa induciendo la solubilidad de la sal metálica en la fase orgánica.

2.- Extracción de compuestos orgánicos.

Se promueve la formación de compuestos que pueden ser sales orgánicas o compuestos quelatantes que en general son más solubles en disolventes orgánicos que en agua.

La extracción de nitrato de uranilo por TBP se incluye en la clasificación lb) porque la acción del TBP es solvatante sobre la sal de uranio.

Las razones por las cuales la extracción se lleva a cabo en las condiciones mencionadas anteriormente son las siguientes:

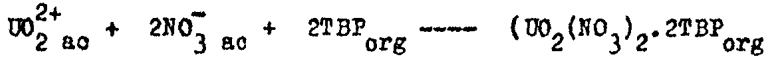
El uso del ácido nítrico permite la estabilización del uranio en estado de oxidación VI, es misible en agua y es un ácido industrialmente común y accesible.

El TBP es un buen agente de extracción de uranio por su acción solvatante, aunque presenta los inconvenientes de que se degrada como se había dicho en medio ácido y tiene una densidad muy semejante a la del agua.

El queroseno se utiliza como diluyente del TBP porque contiene alcanos inertes que modifican su densidad eliminando el inconveniente de formación de emulsiones debido a la densidad y viscosidad del TBP.

II.2.- Equilibrio de reparto.

Para describir el reparto del nitrato de uranilo podemos utilizar un equilibrio simple:



donde ac = fase acuosa y org = fase orgánica.

La constante del equilibrio es:

$$K_B^0 = \frac{|UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP|_{org}}{|UO_2^{2+}|_{ac} |NO_3^-|_{ac}^2 |TBP|_{org}^2}$$

donde $| |$ = actividad de la especie.

El coeficiente de reparto del uranio puede ser escrito como:

$$P_{UO_2^{2+}} = \frac{[U]_{org}}{[U]_{2ac}} = K_B [NO_3^-]_{ac}^2 [TBP]_{org}^2$$

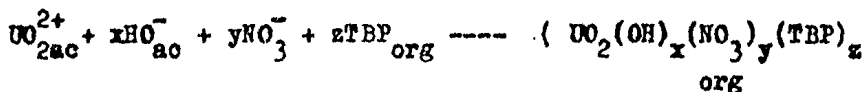
donde $[]$ = concentración de la especie.

$$y K_B = K_B^0 \times \frac{\gamma_{UO_2^{2+}}{}_{ac} \gamma_{NO_3^-}{}_{ac}^2 \gamma_{TBP}{}_{org}^2}{\gamma_{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP}{}_{org}}$$

donde γ = coeficiente de actividad de la especie.

En la referencia (9) se demuestra que se cumple el equilibrio simple propuesto.

Si se considera la hidrólisis posible de uranio debe admitirse la competencia de HO^- y NO_3^- por el uranio se tiene entonces:



siendo $x + y = 2$.

La constante de equilibrio es ahora:

$$K_{\text{E}}' = \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y(\text{TBP})_z]_{\text{org}}}{[\text{UO}_{2\text{ac}}^{2+}] [\text{OH}_{\text{ac}}^-]^x [\text{NO}_{3\text{ac}}^-]^y [\text{TBP}_{\text{org}}]^z}$$

Y el coeficiente de reparto queda:

$$P_{\text{UO}_2^{2+}} = \frac{[\text{UO}_2]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{ac}}} = K_{\text{E}}' \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{ac}}^y [\text{TBP}]_{\text{org}}^z [\text{OH}^-]_{\text{ac}}^x$$

$$\text{donde } K_{\text{E}}' = K_{\text{E}} \cdot \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}\text{ac}}^1 \gamma_{\text{OH}_{\text{ac}}^-}^x \gamma_{\text{NO}_3^-\text{ac}}^y \gamma_{\text{TBP}_{\text{org}}}^z}{\gamma_{\text{UO}_2(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y(\text{TBP})_z\text{org}}}$$

Experimentalmente se determinaron los valores de x , y y z (9) de la siguiente manera:

Si expresamos el coeficiente de reparto en función -
de la concentración de H^+ tenemos:

$$P_{UO_2^{2+}} = \frac{K [NO_3^-]_{ac}^y [TBP]_{org}^z}{H^+ x}$$

En donde $K = K_E \times (K_w)^x$ K_w = cte. de disociación
del agua.

Entonces $\log P_{UO_2^{2+}} = cte - x \log [H^+]_{ac}$.

Estudiando la variación del coeficiente de reparto -
con el pH se determinó que $x=0$ y por lo tanto $y=2$.

Solo resta determinar z , para tal efecto se estudió -
un caso simple. Si se trabaja en medios diluidos de ácido
nitríco se puede expresar el coeficiente de reparto como:

$$P_{UO_2^{2+}} = cte - z \log [TBP]_{org}$$

Si además consideramos que:

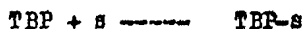
$$[NO_3^-]_{ac} = C_{HNO_3}$$

$$[TBP]_{org} = f (C_{TBP \text{ total}})$$

La última consideración es válida si la dimerización:



y la asociación con otro solvente:



son mínimas.

Experimentalmente se dedujo que cuando se utiliza una gran dilución de TBP se cumple la linealidad de $\text{TBP}_{\text{org}} = f(C_{\text{TBP total}})$ y pueden determinarse los coeficientes de reparto como función de la concentración total de TBP. Experimentalmente se determinó que $z = 2$.

II.3.- Parámetros de la extracción.

Los principales parámetros de una extracción son el - el coeficiente de reparto (P) y el rendimiento de la extracción (R%).

$$P = \frac{[U]_{\text{org}}}{[U]_{\text{ac}}} = f(\text{ parámetros de concentración })$$

$$R\% = \frac{100 Q_{org}}{Q_{org} + Q_{ac}} = \frac{100 P}{P + \frac{Vac}{V_{org}}}$$

donde Q_{org} = cantidad en la fase orgánica.

Q_{ac} = cantidad en la fase acuosa.

Vac = volumen de la fase acuosa.

V_{org} = volumen de la fase orgánica.

El coeficiente de reparto está en función de concentraciones libres o al equilibrio y por razones prácticas - se desea poderlo expresar en función de concentraciones totales como se hizo con el coeficiente de reparto del nitrato de uranilo entre una disolución acuosa y una mezcla de TBR-queroseno.

El coeficiente de reparto se modifica con los siguientes factores:

Presión.

Temperatura.

Efecto salino.- Cuando la fuerza iónica de una disolu

ción acuosa aumenta considerablemente, la actividad del agua disminuye así mismo la solvatación de las especies en disolución. Este efecto es más notorio en los sistemas de extracción del grupo 1 como el del sistema tratado.

Enmascaramiento.- Cuando existen en disolución acuosa ligandos que pueden asociarse al metal de interés, el equilibrio de reparto se verá afectado de manera que el coeficiente de reparto disminuirá porque el metal se retiene en la fase acuosa.

El rendimiento varía con el coeficiente de reparto según la ecuación dada anteriormente, puede observarse que cuando el coeficiente de reparto disminuye el rendimiento también disminuye como es de esperarse.

Se han realizado diagramas de $R\%$ en función de concentración de diferentes disolventes y se reportan también gráficas de variación con efectos de sinergismo (efecto de mezclas de los disolventes, (13))

CAPITULO III

SIMULACION DE LA DEGRADACION.

III.1.- Parámetros de la simulación.

Las condiciones de degradación se seleccionaron de manera a apegarse lo más posible a las condiciones del proceso industrial de purificación de uranio (1). Tales condiciones se acercan también a las características del proceso de purificación del ácido fosfórico. (7).

Los principales parámetros que determinan la degradación son los siguientes : concentración de ácido nítrico, temperatura y tiempo de contacto del TBP con ácido nítrico.

Se varió la concentración de HNO_3 dentro de un dominio que va de 2.5 M a 4 M en el cual se abarcan los márgenes que se presentan en los procesos mencionados.

El dominio de variación de la temperatura fue de 40°C a 80°C . (1).

Se escogieron los tiempos de contacto en base a las condiciones de trabajo factibles a nivel laboratorio. En

general se utilizaron tiempos de 30 minutos, 3 horas y 6 - horas.

Para mejorar el contacto entre las dos fases agitamos con una varilla provista de aspas de polietileno que se activa con un motor eléctrico, acercándonos a las condiciones de contacto utilizadas en extractores de tipo mezclador-sedimentador.

Decidimos en esta fase del estudio analizar la degradación del TBP puro sin agregar ni queroseno (diluyente) ni la sal de uranio.

III.2.- Descripción del experimento.

Se utilizó ácido nítrico de grado analítico (Backer).

Por razones prácticas se utilizó TBP de pureza industrial proporcionado por el I.N.I.N.

La sección experimental se dividió en dos partes fundamentales:

- a).- Obtención de muestras a diferentes condiciones - de degradación.

Se pusieron en contacto 5 ml. de TBP con 5 ml. de HNO_3 a la concentración deseada en un matraz Erlenmeyer de 50 ml., el cual se introduce en seguida en un baño termostático (MGW LAUDA C 12) previamente calentado a la temperatura seleccionada. Entonces se introduce la varilla del agitador que gira con una velocidad de rotación de 450 r.p.m.; accionado por un motor eléctrico (CAFRAMO TIPO RZR). Después del tiempo previsto se tomaron con pipeta 0.4 ml. de la fase orgánica (disolvente TBP) para ser analizada.

b).- Cuantificación de TBP.

Con el fin de estudiar la magnitud de la degradación del TBP se determinaron las cantidades presentes antes y después de la degradación por medio de la cromatografía de gases en condiciones previamente establecidas (2 , 3). Escogimos tal procedimiento en esta fase del estudio por razones de sencillez.

Se pudo haber procedido de manera distinta por cromatografía de gases determinando las cantidades de productos de degradación HDBP y H_2 MBP, después de haberlos metilado ya que tales productos

no son volátiles; sin embargo este procedimiento es más laborioso y requiere de más gasto de reactivos.

Las condiciones del análisis cromatográfico fueron las siguientes:

Columna.- 10% Carbowax 20 M en Cromosorb W.

Longitud.- 2 metros.

Detector.- Ionización de flama.

Temperatura de la columna.- 150°C.

Temperatura del inyector.- 170°C.

Temperatura del detector.- 170°C.

Flujo de nitrógeno.- 50 ml/min.

Flujo de hidrógeno.- 30 ml/min.

Flujo de aire.- 300 ml/min.

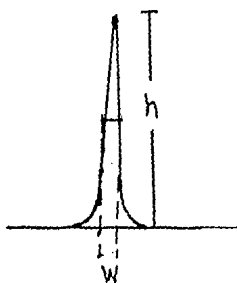
Sensibilidad.- 1×10^{-10} gr.

Velocidad de carta.- 5 in/hr.

Se diluyeron las muestras y las disoluciones de referencia con tetracloruro de carbono (1:250 en volumen) antes de ser analizadas en el cromatógrafo VARIAN AEROGRAF 2400 inyectándose 0.5 l con una microjeringa de 10 l HA MILTON.

La cantidad relativa de TBP se determinó a través de la medición de las áreas de los cromatogramas obtenidos.

Sabemos que el área de los picos es proporcional a la masa de la sustancia inyectada así que el área del pico de la muestra comparada con el de la disolución de referencia nos conduce a la magnitud de la degradación. Las áreas son medidas de la siguiente manera:



w.- ancho del pico a la
mitad de la altura.
h.- altura.

$$A = h \times w .$$

En la figura 3.1 mostramos algunos cromatogramas obtenidos ilustrando las mediciones efectuadas.

III.3.- Inconvenientes del método.

Debido a la presencia de H_2MBP y $HDBP$ en las muestras la fase estacionaria de la columna se satura disminuyendo su tiempo de vida. Para el presente trabajo hubo que rellenar dos veces la columna.

Cuando se muestrean los 0.4 ml de la fase orgánica es necesario hacerlo con sumo cuidado pues se corre el riesgo de contaminar la muestra con la fase acuosa, esto provoca que el tiempo de muestreo se prolongue a unos dos o tres minutos.

El volumen de $TBP-CCl_4$ inyectado al cromatógrafo puede variar de inyección a inyección. La precisión del volumen inyectado depende del tipo de microjeringa, varía de persona a persona, con la temperatura del inyector. Para asegurar una buena inyección se requiere también que el empaque del inyector esté en buenas condiciones.

Para lograr una buena reproducción en las inyecciones se requiere de: una buena microjeringa (sobre todo cuando se inyectan volúmenes tan pequeños), del control -

minucioso de la repetición de los movimientos o pasos para ejecutar la inyección, incluyendo la manera de verificar - el volumen inyectado; por consiguiente las áreas de los picos presentan una pequeña variación por lo que tomamos las áreas promedio de varios cromatogramas. Cada prueba toma en cuenta tres o cuatro cromatogramas y cada resultado - tres pruebas.

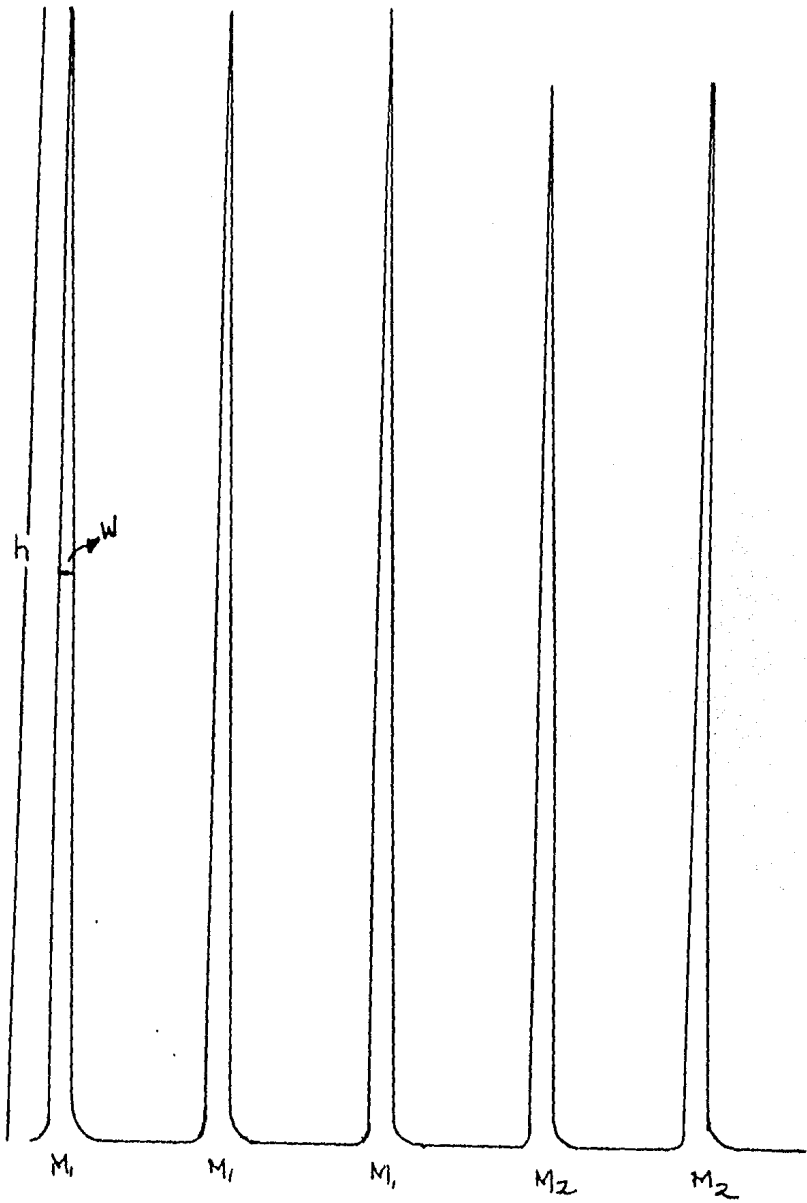


Figura 3.1.- Reproducción de cromatogramas obtenidos.

CAPÍTULO IV.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En la tabla 1 presentamos los principales resultados experimentales promedio obtenidos a partir de la degradación de disoluciones de fosfato de tributilo bajo diferentes condiciones de degradación, en las cuales se variaron la concentración de ácido nítrico, el tiempo de degradación y la temperatura. (Especificadas en el capítulo anterior).

A partir de dichos resultados se pueden deducir algunas tendencias, con respecto a las magnitudes y a la evolución de la degradación, que pueden utilizarse en primera instancia para mejorar la comprensión del proceso industrial (purificación de uranio) y en seguida para predecir algunos parámetros cinéticos.

IV.1.- Estudio de las funciones del % de degradación con respecto a la concentración de ácido nítrico.

Se trazaron las funciones de % de degradación en función de la concentración de ácido nítrico a diferentes tem

peraturas y tiempos de degradación (ver figuras 1,2 y 3)

Dentro del dominio de concentraciones estudiado, se puede aproximar cada función a una relación lineal. Se estudió la regresión lineal en cada caso determinando el coeficiente de correlación. Cuando el valor de la correlación fue aceptable (cercano a 1) entonces se efectuó un estudio estadístico calculando los errores estándar lineal propuesta (ver tablas 2, 3 y 4).

Es evidente que la lineación es válida para fines estrictamente prácticos, dentro del intervalo de concentraciones menores se ajustaría mejor una curva logarítmica.

Con lo anterior podemos resumir las siguientes observaciones:

a).- A 40°C , para tiempos de 1/2 hora y 3 horas se encontró una tendencia lineal con un coeficiente de correlación muy cercano a 1 (ver tabla 4 y figura 3).

Puede notarse que la pendiente de las líneas aumenta conforme aumenta el tiempo de degradación, es decir, que, la variación de la degrada-

ción con respecto a la concentración de ácido -
son elevados.

b).- A 60°C , los resultados son más dispersos (ver -
tabla 3 y figura 2), sin embargo no parecen con-
tradecir la tendencia anterior.

c).- A 80°C , a pesar de tener resultados más disper-
sos que a 40°C , se observó una tendencia general
parecida para tiempos de degradación de 1/2 hora
y 3 horas. El comportamiento lineal a 6 horas -
confirma la tendencia. (ver tabla 2 y figura -
1).

IV.2.- Elementos de cinética a partir de funciones de % de degradación con respecto al tiempo.

De acuerdo a los datos experimentales obtenidos puede
realizarse un estudio cinético simplificado tomando en --
cuenta las siguientes restricciones:

a).- Consideramos que la reacción de degradación es
irreversible.

b).- Consideramos que el HDBP es el principal produc-
to de degradación, es decir que, las reacciones

subsecuentes practicamente no se llevan a cabo.¹

- c).- No consideramos la influencia del ácido nítrico en la velocidad de reacción, tomando en cuenta - solo el comportamiento con respecto al TBP.
- d).- Consideramos después de un análisis de resultados que la degradación no evoluciona de manera - significativa después de una hora.
- e).- Basados en que generalmente las reacciones de - descomposición se comportan como reacciones de - primer orden, supusimos que ésta también.

En la tabla 5 de resumen los resultados del estudio.

Para obtener dichos resultados procedimos de la siguiente manera:

Si una reacción es irreversible de primer orden, la ecuación de velocidad es:

$$\ln \frac{[\text{TBP}]_{inc}}{[\text{TBP}]_{inc} - X} = kt$$

k = CTE DE VELOCIDAD

X = FRACCION QUE REACCIONA

$[\text{TBP}]_{inc}$ = CANTIDAD INICIAL

En función del % de degradación queda:

$$\ln (100 - \% \text{ Deg.}) = \ln A - kt$$

A = CANTIDAD INICIAL DE TBP

Se observa que graficando $\ln (100 - \% \text{ Deg})$ en función de t (tiempo) se obtendrá una línea recta si la reacción es de primer orden como lo previsto. La pendiente de estas líneas es igual al valor de la constante de velocidad.

t(horas)	0.5	3	6	T(°C)
2.5	16	18	20	80
	10	11.5	13.5	60
	7	8	-	40
3.0	16	18	-	80
	11.5	-	22	60
	8	12	-	40
3.5	16.5	21	23	80
	13	-	-	60
	10	12.5	-	40
	18	20	25	80
	12.5	-	-	60
5.0	10	-	-	40
	-	22	-	80

Tabla 1.- Resultados experimentales promedio (%Deg.)

<p>Tiempo = 1/2 hora</p>	<p>$\% \text{ Deg.} = 12.82 + 1.19 C_{\text{HNO}_3}$</p> <p>$r = 0.583$</p> <p>Los resultados no se ajustan <u>con</u> venientemente a una línea recta.</p>
<p>Tiempo = 3 horas</p>	<p>$\% \text{ Deg.} = 13.67 + 1.75 C_{\text{HNO}_3}$</p> <p>$r = 0.6327$</p> <p>Los resultados no se ajustan <u>con</u> venientemente a una línea recta.</p>
<p>Tiempo = 6 horas</p>	<p>$\% \text{ Deg.} = 11.78 + 3.21 C_{\text{HNO}_3}$</p> <p>$r = 0.9065$ correlación acepta-- ble.</p> <p>a 2.5 M $\% \text{ Deg.} = 19.8 \pm 1.4$</p> <p>a 4 M $\% \text{ Deg.} = 24.62 \pm 1.2$</p>

Tabla 2.- Ecuaciones de % de deg. en función de la -
concentración total de HNO_3 (M). Temperatura
de trabajo 80°C . Consultar el apéndice -
de estadística desarrollada.

Tiempo = 1/2 hora	$\% \text{ Deg.} = 5.766 + 1.866 C_{\text{HNO}_3}$ Correlación $r = 0.776$ Correlación no aceptable.
Tiempo = 3 horas	Datos insuficientes.
Tiempo = 6 horas	Datos insuficientes.

Tabla 3.- Ecuación de regresión (Por mínimos cuadrados) del % de degradación en función de la concentración total de HNO_3 (M). Temperatura de trabajo 60°C . Consultar el apéndice de estadística.

Tiempo = 1/2 hora	$\% \text{ Deg.} = 1.65 + 2.2 C_{\text{HNO}_3}$ $r = 0.948 \text{ correlación aceptable.}$ <p>A 2.5 M $\% \text{ Deg.} = 7.1 \pm 0.7$</p> <p>A 4 M $\% \text{ Deg.} = 10.4 \pm 0.7$</p>
Tiempo = 3 horas	$\% \text{ deg.} = -1.866 + 4.25 C_{\text{HNO}_3}$ $r = 0.89 \text{ correlación aceptable.}$ <p>A 2.5 M $\% \text{ Deg.} = 8.75 \pm 2$</p> <p>A 4 M $\% \text{ Deg.} = 15.13 \pm 3.25$</p>
Tiempo = 6 horas	Datos insuficientes.

Tabla 4.- Ecuaciones de % de deg. en función de la concentración total de HNO_3 (M). Temperatura de trabajo 40°C . Consultar apéndice de estadística.

2.5 Molar

Temperatura = 80°C

Tiempo (min)	%Deg.	Ln(100 - %Deg.)
30	16	4.4308
45	17	4.4188
60	18	4.4067

$$r = - 0.9999$$

$$k = 8.03 \times 10^{-4}$$

4 Molar

Temperatura = 80°C

Tiempo (min)	%Deg.	Ln(100 - %Deg.)
30	18	4.4067
45	19	4.3944
60	20	4.3820

$$r = - 0.9999$$

$$k = 8.23 \times 10^{-4}$$

Tabla 5.- Estudio cinético. Parte 1.

2.5 Molar

Temperatura = 60 °C

Tiempo (min)	%Deg.	Ln (100 - %Deg.)
30	10	4.4998
45	10.5	4.4942
60	11	4.4886

$r = - 0.9999$
 $k = 3.72 \times 10^{-4}$

4 Molar

Temperatura = 60°C

Tiempo (min)	%Deg.	Ln (100 - %Deg.):
30	12	4.4773
45	13	4.4659
60	14	4.4543

$r = - 0.9999$
 $k = 7.66 \times 10^{-4}$

Tabla 6.- Estudio cinético. Parte 2.

2.5 Molar

Temperatura = 40°C

Tiempo (min)	%Deg,	Ln (100 - %Deg.)
30	7	4.5326
45	7.5	4.5272
60	8	4.5218

$$r = - 0.9999$$

$$k = 3.6 \times 10^{-4}$$

4 Molar

Temperatura = 40°C

Tiempo (min)	%Deg.	Ln (100 - %Deg.)
30	10	4.4998
45	14	4.4543
60	18	4.4067

$$r = - 0.9999$$

$$k = 3.1 \times 10^{-3}$$

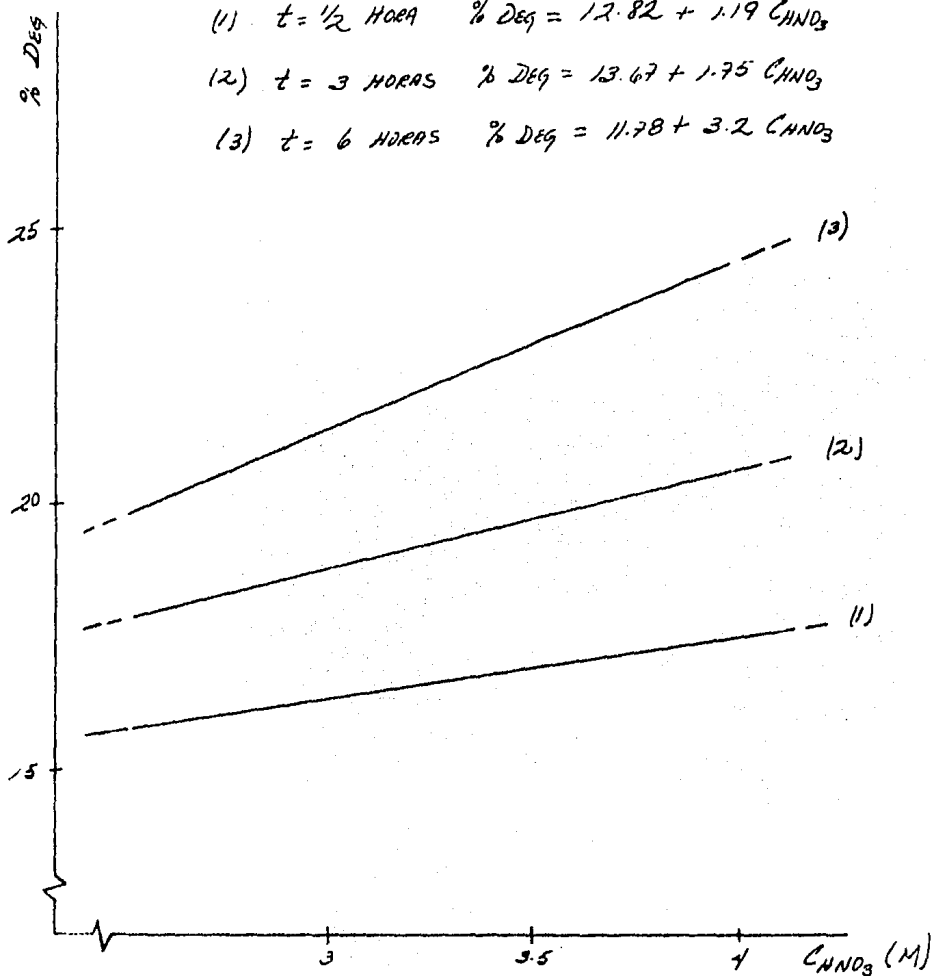
Tabla 7.- Estudio cinético. Parte 3.

--Figura (1)--

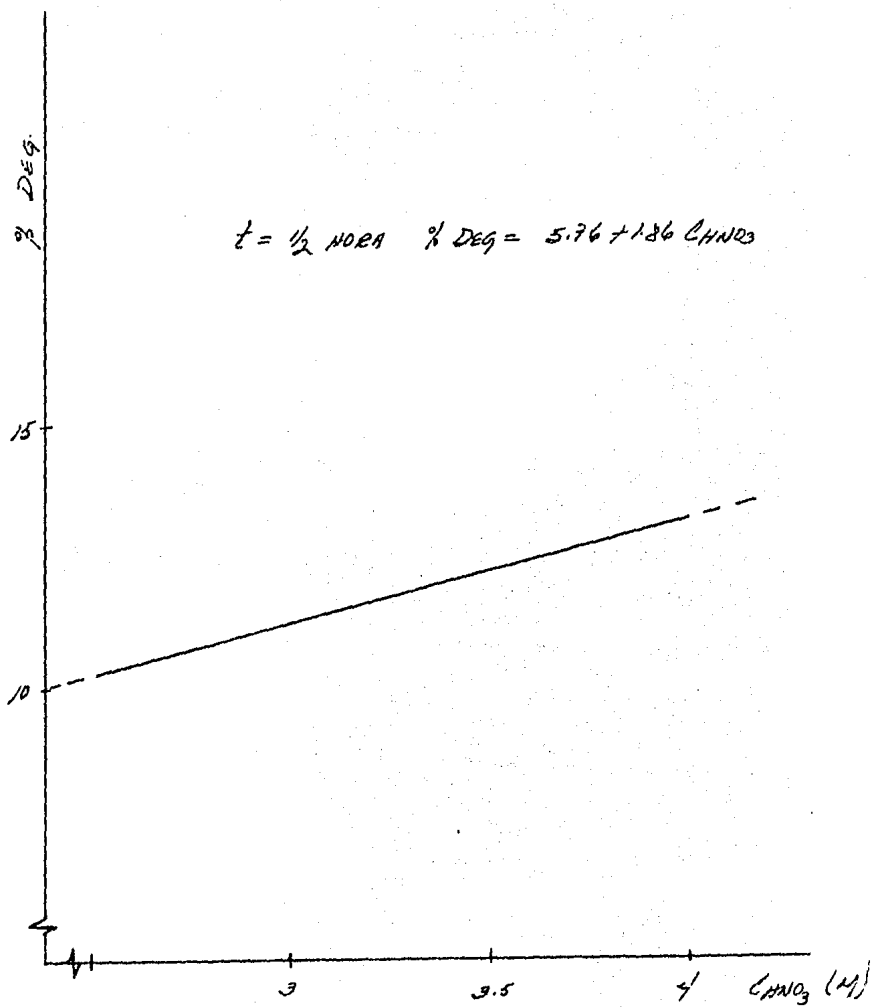
(1) $t = \frac{1}{2}$ HORA % DEG = $12.82 + 1.19 C_{\text{HNO}_3}$

(2) $t = 3$ HORAS % DEG = $13.67 + 1.75 C_{\text{HNO}_3}$

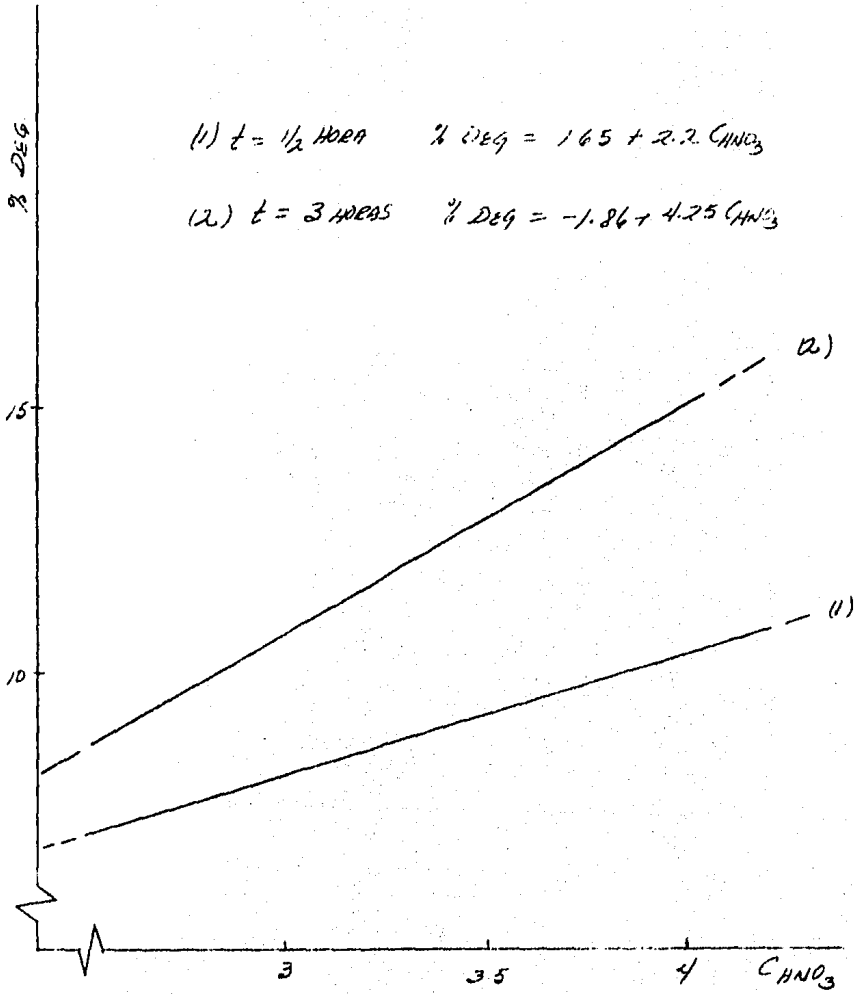
(3) $t = 6$ HORAS % DEG = $11.78 + 3.2 C_{\text{HNO}_3}$



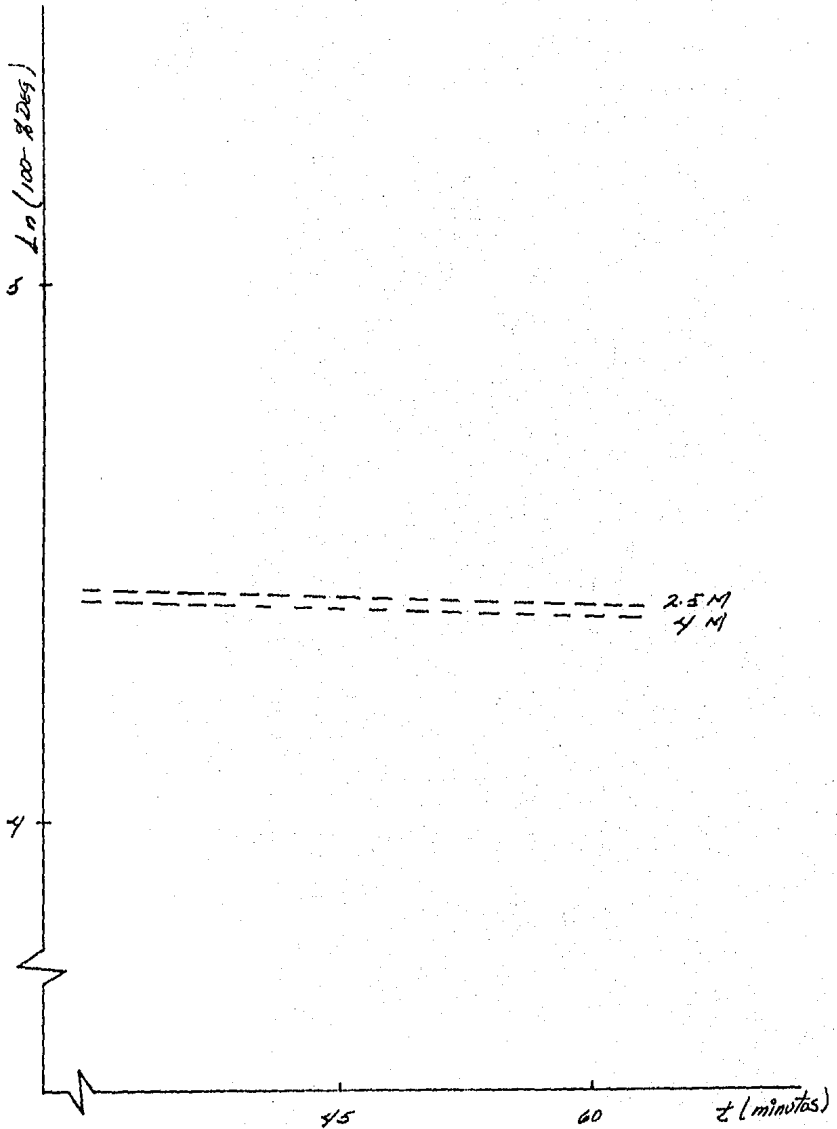
--Grafica (2)--



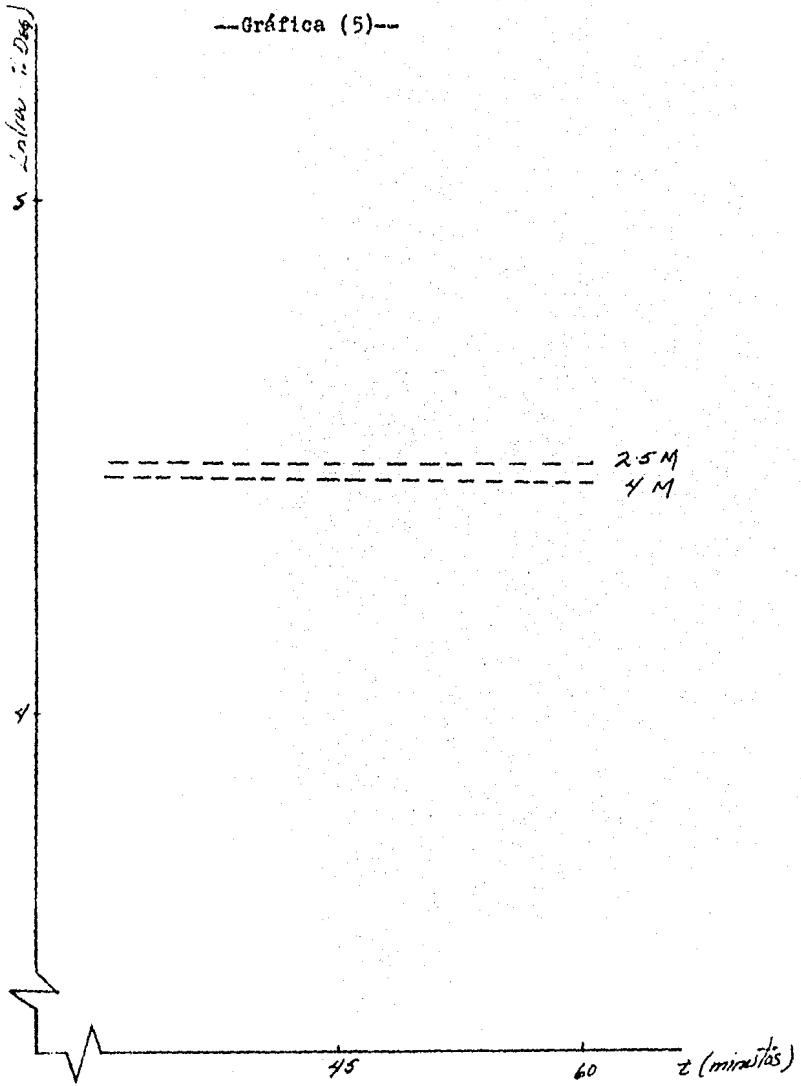
--Grafica (3)--



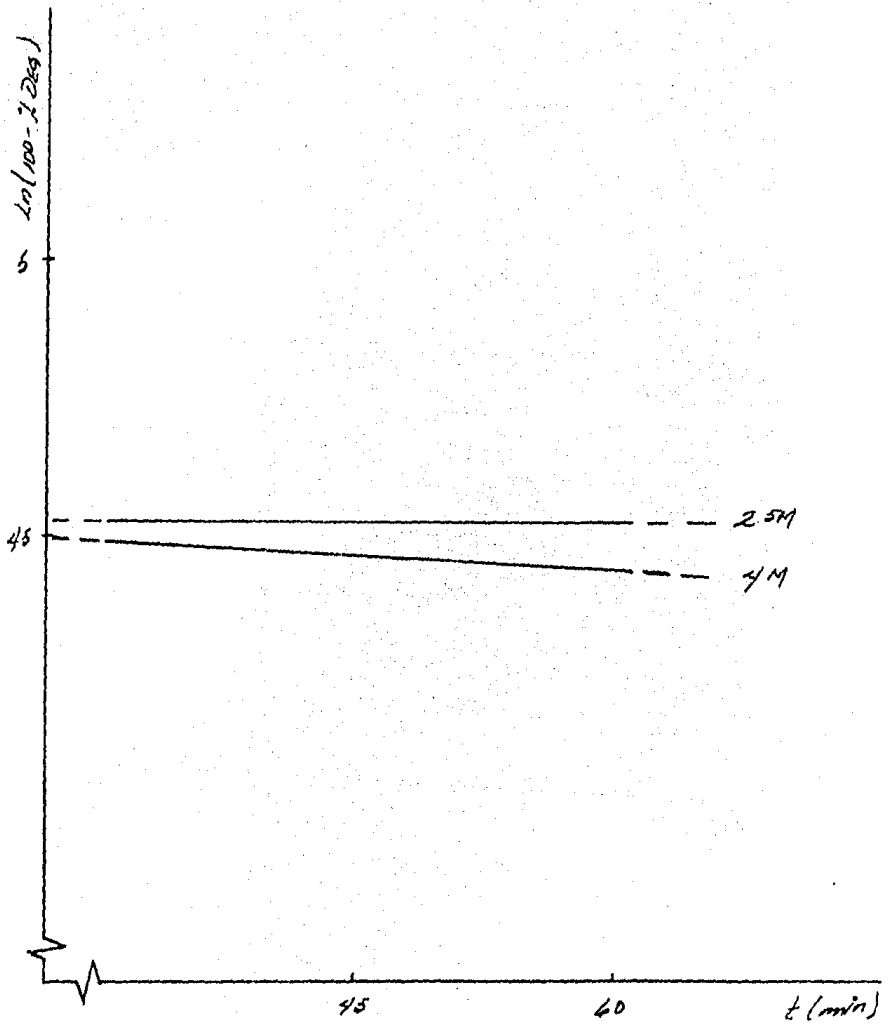
--Gráfica (4)--



--Gráfica (5)--



--Gráfica (6)--



IV.3.- Conclusiones.

1.- Para tiempos de degradación de 1/2 hora la evolución del % de degradación en función de la concentración de ácido nítrico es poco significativa a 40°C (del orden de 7% - 10%). A 60°C no es significativa (valor aproximado 10% - 12%). A 80°C tampoco es muy grande (16% - 17%).

2.- La pendiente de la recta de regresión aumenta conforme aumenta el tiempo de degradación y por consecuencia la variación del % de degradación (y) en función de la concentración de ácido (x) es más notable para 3 horas y 6 horas sin llegar a ser muy importante.

3.- Los resultados obtenidos, a pesar de algunos valores muy dispersos permiten deducir el % de degradación aproximado para diferentes condiciones de operación y por lo tanto eliminar la interferencia de tal degradación en los procesos industriales (por regeneración del fosfato de tributilo degradado).

4.- De las figuras 4, 5 y 6 puede deducirse que el comportamiento del porcentaje de degradación en función

del tiempo puede explicarse con la ecuación correspondiente a una reacción de primer orden considerando las restricciones que han sido mencionadas anteriormente.

C A P I T U L O V

SELECCION Y CONSTRUCCION DE UN EXTRACTOR.

V.1.- Selección de un extractor adecuado.

Nuestro objetivo es construir un extractor a nivel -- laboratorio, para poner en contacto las dos fases, disolución acuosa de nitrato de uranilo (disolución a purifi-- car) y disolvente (mezcla de TBP-queroseno), de manera -- que se pueda simular la extracción, acercandose aún más a la operación que se lleva a cabo a nivel industrial. Presentamos primero los principales extractores conocidos comúnmente.

La operación de extracción líquida puede efectuarse -- por etapas o por contacto continuo. Cuando se efectúa por etapas generalmente se realiza en extractores de tipo mezclador-sedimentador y cuando se efectúa por contacto continuo se hace en torres de extracción de diferentes y muy variados diseños.

Para visualizar el panorama de los diferentes equipos extractores los clasificaremos de la manera siguiente:

Equipo para realizar las operaciones por contacto con
tinuo.

Quedan incluidos en esta clasificación los equipos en los cuales los líquidos inmiscibles fluyen a contracorriente en contacto continuo, sin sedimentación intermedia ni separación física entre ellos, puede construirse de manera que equivalga a determinado número de etapas. Pueden clasificarse en base a la complejidad de la construcción inte
rior. (10).

1.- Equipos que funcionan por gravedad.

a).- Sin piezas móviles que funcionen mecánicamente.

En este tipo de equipo se acostumbra que el líquido ligero ascienda y el líquido denso descenda pues el equipo es vertical y a lo largo se efectuará la extracción.

Se mantiene el flujo en contracorriente gracias a la diferencia de densidades.

a).1.- Torres de paredes mojadas y tipos similares.

Solo se usaron al principio con el propósito -
de efectuar estudios de transferencia de mate-

ria. En ellas se deja fluir una película delgada generalmente de líquido denso en un tubo circular estrecho y en sentido contrario (hacia arriba) y por el centro se hace fluir el líquido ligero.

a).2.- Torres de riego o aspersión.

Tienen la ventaja de que pueden trabajarse sólidos en suspensión pero solo se puede lograr el equivalente a una o dos etapas como máximo. Cualquiera de los dos líquidos puede ser disperso pero se prefiere dispersar el líquido ligero; esta operación se realiza con tubos dispersores en el fondo de la torre. Estas torres tienen muchas restricciones, - entre ellas el corto intervalo de variación de flujos.

a).3.- Torres con tabiques.

Estas torres se vienen usando desde hace mucho tiempo y en ellas se disponen tabiques o pantallas - (rejillas) horizontales para desviar el flujo de los líquidos de manera que puedan obtenerse mayores tiempos de residencia y se interfiera el mezclado axial que afecta la transferencia de masa.

a).4.- Torres empacadas.

Una torre de riego se rellena para disminuir la -- circulación vertical de la fase continua. Como se disminuye la capacidad de flujo de la torre, tam-- bién se reduce la altura de la misma. Se han co-- mercializado diversos tipos de piezas de relleno.

Son muy utilizadas en el tratamiento de líquidos - homogéneos pero los sólidos en suspensión no pue-- den ser estudiados. Existen muchas ecuaciones pa-- ra calcular velocidades de inundación, velocidades de transferencia en dispersiones, etc. Pueden te-- nerse muchas etapas. (11).

a).5.- Torres con platos o placas perforadas.

Son torres como las usadas en destilación solo que los platos son construidos de plástico o con recu-- brimientos plásticos de modo que solo sean mojados por la fase continua o bien que sus perforaciones queden prolongadas a manera de boquillas. El área total de los orificios se ajusta al 15 - 20 % del area transversal de la torre. Pueden lograrse tam-- bién muchas etapas.

b).- Extractores agitados mecánicamente.

Cuando la diferencia de densidades de los líquidos es relativamente pequeña y además son sistemas de alta tensión interfacial, es necesario suministrar energía externa. Esta energía se otorga por medio de agitación mecánica dando movimiento a piezas internas del extractor o bien - por agitación hidráulica transmitida al contenido del extractor.

b).1.- Torres con agitador rotatorio.

Son muy variados los tipos de extractores que se incluyen en esta clasificación como por ejemplo: extractores anulares rotatorios, extractores de disco rotatorio, extractores Mixco, extractores Scheibel y similares. Todos - ellos basados en dispersar uno de los líquidos ayudados con el movimiento de alguna parte interna de la torre o extractor.

b).2.- Torres con pulsación.

Este tipo de extractores pueden subdividirse en: -
Torres con pulsación en el líquido.- El extractor no posee piezas móviles sino que el líquido es impulsado hidráulicamente con frecuencias y amplitudes determinadas.

Torres con piezas pulsadas.- Son extractores que tienen piezas móviles, éstas son generalmente placas colocadas horizontalmente y pueden tener movimiento alternativo, continuo; pueden ser perforadas o de diseños diferentes.

2.- Extractores centrífugos.

Son extractores que por medio de la fuerza centrífuga mantienen el flujo a contracorriente con una velocidad alta cuando los dos líquidos tienen una densidad muy semejante. Son muy utilizados en los casos que se requiera un tiempo de residencia muy corto. Los costos inicial, de operación y de mantenimiento son muy elevados.

Equipo para realizar las operaciones por etapas.

En extracción líquido-líquido una etapa consiste en poner en contacto las dos fases a fin de que se aproximen al equilibrio y efectuar seguidamente la separación.

Cuando la operación es por lotes puede efectuarse en el mismo recipiente pero cuando la operación es continua generalmente se realiza en mezcladores sedimentadores cuya clasificación es : (10)

a).- Mezcladores.

a).1.- Mezcladores con agitación.- Para este tipo de equipo las variables que importa establecer son: - formas y tamaños adecuados de recipiente, modo de agitación, construcción interna y aplicación de energía para optimizar velocidad de extracción y minimizar costos.

Se prefieren tanques cóncavos por dentro pero existen cajas funcionales. Son útiles para líquidos - de cualquier viscosidad. Puede agitarse por acción rotatoria o recíproca de miembros internos, - por uso de gases o por balanceo. A escala industrial los más usados son los agitados con impulsos

rotatorios.

a).2.- Mezcladores de flujo.

Se caracterizan por un tiempo breve de contacto.

Se utilizan en operaciones continuas y semiconti--
nuas. La energía para el mezclado y la dispersión
procede de la caída de presión del flujo.

Son de bajo costo inicial y muy usados en el refi--
nado de petróleo (de destilados ligeros); pueden
clasificarse en:

Mezcladores de chorros.- Para tratar líquidos de +
baja tensión interfacial y pequeñas diferencias de
densidad. El contacto íntimo se efectúa cuando ---
los líquidos chocan, generalmente los dos líquidos
son bombeados y uno entra en la corriente del otro
mediante una boquilla u orificio.

Inyectores.- El flujo de un líquido induce el flu
jo del otro y la mezcla de ambos. Casi siempre el
líquido más denso se bombea a velocidades relativa
mente altas.

Orificios y boquillas.- Los dos líquidos se bombean a través de un estrangulamiento de tubería - aprovechando la energía de caída de presión para crear dispersión. Pueden colocarse varios estrangulaminos en serie. Los estrangulamientos pueden ser válvulas, placas y hasta bombas centrífugas.

Aparatos con agitación mecánica.- Se usan mezcladores que combinan los efectos de orificio y agitador. Se han comercializado tuberías de 1/2" a 10" con una sola hélice y de 4" a 20" con dos hélices. También se usan tubos empacados para los cuales se reportan resultados con grandes eficiencias.

b).- Sedimentadores.

b).1.- Por gravedad.- Son los sedimentadores que requieren mayor tiempo de residencia pero ninguna aportación de energía. Son muchas sus variantes: pueden usarse recipientes horizontales, verticales e inclinados y no requieren de muchos accesorios.

b).2.- Ciclones.- Se requieren menores tiempos de re

sidencia. Acelera el asentamiento con fuerza centrífuga pero trabajan a velocidades bajas. Se usan a veces alocados en serie.

b).3.- Centrifugas.- Son aparatos caros que solo se utilizan cuando se tienen separaciones muy difíciles o se requieren tiempos de residencia muy grandes. Han llegado a sofisticarse hasta lograr operaciones a presión. Trabajan a velocidades altas.

b).4.- Auxiliares sedimentadores.- En realidad pueden usarse junto con cualquier sedimentador anterior por lo que quizá no deba considerarseles como otra parte de la clasificación.

Quedan incluidos los coalescedores o conglutinadores, las membranas de separación y algunos aparatos eléctricos como circuitos que ayudan a ijponer una diferencia de potencial.

Un extractor de tipo mezclador-sedimentador está constituido por un número de mezcladores igual al de sedimentadores que han sido combinados eligiendo algun mezclador y

acoplándolo a un sedimentador colocados de la manera más -
conveniente de acuerdo a la aplicación específica.

Dentro de la condiciones que hemos considerado para -
elegir el extractor fueron:

- 1.- Sencillez.
- 2.- Gasto mínimo de energía (eliminar suministro de
energía mecánica lo más posible).
- 3.- Prescindir de la mayor parte de equipo adicional
al extractor.
- 4.- Prescindir de equipo de bombeo hasta donde sea -
posible.
- 5.- Fácil construcción, adaptable a la herramienta -
disponible en nuestro laboratorio.
- 6.- Material (es) fácil (os) de conseguir en el mercad
do y manejables en el laboratorio.
- 7.- Que esté constituido por el menor número de par--
tes.
- 8.- Partir del hecho de que la diferencia de densida-
des de las dos fases es considerable.

Un análisis breve de los equipos mencionados nos con-
duce a inclinarnos por uno de tipo mezclador-sedimentador

dado que los equipos para contacto continuo son sofisticados y no muy facilmente accesibles en nuestras condiciones de trabajo.

Apoiados en el punto número 8 eliminamos la necesidad de utilizar sedimentadores de los tipos b2, b3 y b4 y adoptamos un sedimentador por gravedad. Tomando en cuenta los puntos de los números 1, 2 y 3 decidimos utilizar un mezclador con agitación.

Con las condiciones anteriores en mente localizamos en la bibliografía un extractor que se ajustara a tales necesidades y condiciones (13) y cuyo esquema presentamos en la figura número 1. El extractor es un extractor-mezclador-sedimentador tipo caja construido a base de polietileno y acero inoxidable, materiales que son resistentes al medio TBP-queroseno-ácido nítrico. El sedimentador es un sedimentador sencillo que funciona por gravedad y son los compartimientos que ocupan mayor volumen. El mezclador esta compuesto de 2 compartimientos: la cámara de mezclado y la antecámara, el mezclado se efectúa en la primera por medio de un impulsor con aspas que es activado por un motor. El impulsor y la cámara funcionan de manera que efectúan el mezclado y al mismo tiempo promueven el paso de las dos fases a la cámara de sedimentación haciendo las --

veces de bomba. La construcción de este extractor es sencilla y todas sus partes pueden implementarse fácilmente - por la que consideramos que es un extractor adecuado dentro de nuestros planes.

V.2.- Variables de diseño del extractor.

Las principales variables de diseño de un extractor - mezclador-sedimentador son:

- Número de etapas.
- Eficiencia de etapa.
- Capacidad.

El número de etapas se evalúa a partir de datos de equilibrio y datos de operación para el sistema de interés.

El procedimiento es el siguiente:

Los datos de equilibrio pueden ser el resultado de un trabajo experimental o pueden encontrarse reportados en la literatura como en el caso de nuestro sistema (TBP-queroseno y nitrato de uranilo) (12) . Los datos de operación fueron proporcionados por el ININ:

- a).- Temperatura: ambiente.
- b).- Presión: atmosférica.
- c).- Concentraciones de las fases orgánica y -

acuosa:

Licor de digestión: $0.83 \text{ mol } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 / \text{lt disolvente}$

Disolvente orgánico: 0.00 " "

Refinado acuoso: 0.00 " "

Extracto orgánico: 0.53 " "

Licor de digestión: $3.52 \text{ mol } \text{HNO}_3 / \text{lt disolvente}$

Disolvente orgánico: 0.00 " "

Refinado acuoso: desconocida

Extracto orgánico: desconocida

La baja solubilidad de los disolventes (agua y mezcla de TBP-queroseno) facilita los cálculos porque no se considera la variación de las cantidades relativas de disolventes y entonces la línea de operación sigue siendo una línea recta.

La competencia entre el nitrito de uranilo y el ácido nítrico por el fosfato de tributilo complican el cálculo - pues hay que considerar las dos distribuciones en todo momento.

Para determinar el número de etapas teóricas se traza la línea de operación junto al diagrama de equilibrio pero en este caso es necesario que se haga tanto para el nitrato de uranilo como para el ácido nítrico, de manera que el --

número de etapas sea el mismo en ambos diagramas. Como las concentraciones de ácido nítrico no están determinadas en las corrientes de salida, el cálculo se hace iterativo. Todo este procedimiento se efectuó en la referencia (3) obteniéndose un número de etapas igual a 1.9 que se aproxima a 2.

Eficiencia de etapa.- La eficiencia de etapa para mezcladores-sedimentadores es bastante alta. Depende de las características del mezclador. El mecanismo de mezclado debe proporcionar íntimo contacto de los líquidos y el tiempo suficiente para que la extracción se lleve a cabo. Uno de los líquidos se dispersará en forma de pequeñas gotitas, que entre más pequeñas, existirá mayor área interfacial por lo que la velocidad de transferencia de masa será mayor y menor el tiempo de residencia necesario para la extracción. Sin embargo una dispersión excesiva no permite una rápida sedimentación. El tamaño de gota está gobernado por la agitación, tensión superficial y densidad de las fases. (10) .

En un mezclador-sedimentador con un impulsor-bomba como el de nuestro caso, el mezclado en cada etapa puede variar ampliamente en función del área de las aspas del impulsor y de la velocidad del mismo, de estos factores depende la eficiencia de la etapa.

En (14) se reporta una gráfica donde se muestra la variación de la eficiencia con la velocidad del impulsor con aspas de 2.54 cm de diámetro en una sola etapa ilustrando la curva típica para un impulsor-bomba. Cuando se rebasa el óptimo de velocidad no solamente se mantiene la eficiencia y la dispersión sino que la capacidad disminuye.

Como no contamos con la gráfica correspondiente a nuestro sistema particular en lugar de estimar la eficiencia, construiremos el extractor con 4 etapas para asegurar que se logrará el efecto de dos etapas teóricas.

Capacidad.- En general la capacidad de un mezclador-sedimentador es determinada por el tamaño de la sección de sedimentación por ser la parte más crítica.

Para un extractor con impulsor-bomba, la capacidad de bombeo aumenta rápidamente con la velocidad del impulsor. El tiempo requerido para la separación de las fases en la sección de sedimentación, que varía ampliamente para diferentes sistemas, es determinado realmente durante la operación. (10).

Para determinar las dimensiones del extractor nos ba-

samos en las dimensiones del extractor reportado en (14) que es utilizado en extracciones del mismo tipo que el nuestro a nivel laboratorio. Cabe mencionar que es un extractor con impulsores-bomba utilizados para mezclar las dos fases de trabajo.

V.3.- CONSTRUCCION.

Como podemos apreciar en el esquema de la figura 1, - elegimos un extractor tipo caja por facilidad de construcción.

Por conveniencia los materiales seleccionados para -- su construcción son polietileno (por lo cual adquirimos -- una placa de polietileno de 1/8 in. de espesor) y vidrio para las partes que deberían ser de acero inoxidable. Para unir cada parte decidimos utilizar el mismo polietileno -- fundido para no incluir otro material que pudiera no ser resistente al medio, dichas uniones fueron reforzadas con fragmentos de varilla de vidrio que se colocan en las uniones respectivas despues de ser calentadas. Consideramos -- que de esta manera queda asegurada la resistencia mecánica del extractor para soportar las presiones hidrostáticas.

Las dimensiones del extractor y sus partes se esquema

tizan en la figura 2.

El procedimiento de construcción fue el siguiente:

Se cortaron placas de las siguientes dimensiones:

2 de 0.20 m x 0.32 m

5 de 0.20 m x 0.25 m

4 de 0.08 m x 0.20 m

1 de 0.32 m x 0.25 m

Se hicieron los cortes para formar las compuertas de acuerdo al esquema 2a.

Las uniones se efectuaron enseguida, los fragmentos de varilla de vidrio se calientan con un mechero y posteriormente se colocan en las esquinas formadas por dos placas sujetandolas hasta que se enfría. Una vez que se colocan varios fragmentos (separados 0.04 m aproximadamente) se completa la union con polietileno que se ha fundido en un tubo de ensayo.

Con este mismo procedimiento se completan todas las uniones hasta tener 8 compartimientos, 4 de ellos correspondientes a cámaras de sedimentación y 4 a antecámaras --

mezcladoras. (figura 2a').

Las cámaras mezcladoras han sido adaptadas utilizando copas de polietileno de forma cónica truncada. (figura 2b.) .

Con tubo de vidrio de 5 mm de diametro interno se han construido los vertederos superiores e inferiores.

Los impulsores estan contruidos de varilla de vidrio de 7 mm de diámetro con aspas de polietileno perforadas de acuerdo al esquema 2c.

Las aspas fueron unidas a la varilla de la misma manera que los fragmentos a las placas.

Los impulsores son activados con motores eléctricos - (CAFRAMO) de 700 watts aproximadamente 1 HP.

Falta implementar los sistemas que se requieren para el manejo de sustancias exteriormente al mezclador-sedimentador. Pueden manejarse con sistemas que funcionan por gravedad o con bombas. Las ventajas de los sistemas con bombeo son el mejor control de los flujos y la mayor capacidad pero tiene sus desventajas como son el alto costo y --

su indisponibilidad dado que tiene que ser de materiales - resistentes al medio HNO_3 , queroseno y TBP.

Si el sistema funciona por gravedad es mucho más barato pero mucho menos versátil.

V. 4.- Operación.

Por razones económicas y pensando en establecer solamente las condiciones de trabajo para iniciar la fase de operación del extractor, utilizamos agua y petróleo de uso casero substituyendo la disolución acuosa de nitrato de -- uranilo y la mezcla de TBP-queroseno respectivamente.

Basados en la gráfica de la referencia (14) de eficiencia en función de la velocidad de rotación del impulsor decidimos trabajar con una velocidad de rotación alrededor de 800 r.p.m.

La manera de establecer el funcionamiento es la siguiente:

Se llena el compartimiento de sedimentación hasta el nivel de las compuertas, se arranca el agitador y se llena la cámara de mezclado con las dos fases en proporción 1:1

hasta que se establezca un flujo constante midiendose éste en ese instante.

Cuando el impulsor funciona de 660 a 800 r.p.m. la capacidad del extractor es de 75 a 100 ml/min.

Para la operación de los 4 impulsores puede implementarse un sistema de bandas y poleas para que sean operados por un solo motor.

V. 5.- Otros usos del extractor.

El objetivo de la construcción de este extractor fue el de estudiar en particular la extracción de nitrato de uranilo por TBP pero en realidad pueden efectuarse otras extracciones con la restricción de que la diferencia de densidades de las dos fases sea considerable para que la sedimentación sea factible por gravedad.

Pueden estudiarse en este extractor diferentes sistemas y determinarse diferentes parámetros tanto hidráulicos como de transferencia de masa. Tales parámetros pueden ser: coeficientes de transferencia de masa, diagramas de eficiencia en función de velocidad de agitación, en función de flujos, magnitud de factores de dispersión en función de la ve

locidad del impulsor, pueden medirse flujos de inundación tiempos de sedimentación, etc.

Otras de las ventajas es que puede visualizarse toda la operación ya que el extractor está descubierto pudiendo ser utilizado con fines didácticos.

CONCLUSION Y PROYECCION.

En hidrometalurgia es muy conveniente la construcción de extractores mezclador-sedimentador sencillos y económicos para el estudio previo de sistemas de extracción a nivel laboratorio.

Debido a las limitaciones de sustancias y equipo no se ha logrado arrancar el extractor hasta dejarlo en operación continua como es nuestro propósito, a pesar de ello esperamos poder determinar aproximadamente la magnitud de la degradación del TBP (fosfato de tributilo) en condiciones muy cercanas a las de 1 proceso industrial para posteriormente dar solución a la problemática industrial que es nuestro principal objetivo.

Con el fin de eliminar el excesivo gasto de sustan--

cias y simplificar el sistema de manejo exterior de fases, se ha pensado en construir un extractor de una sola etapa cuya capacidad sea menor que la del extractor ya construido, que funcione con recirculación, que sea fácil de operar y que no se aleje demasiado de nuestros propósitos, Aprovechando que contamos con polietileno y vidrio para su construcción.

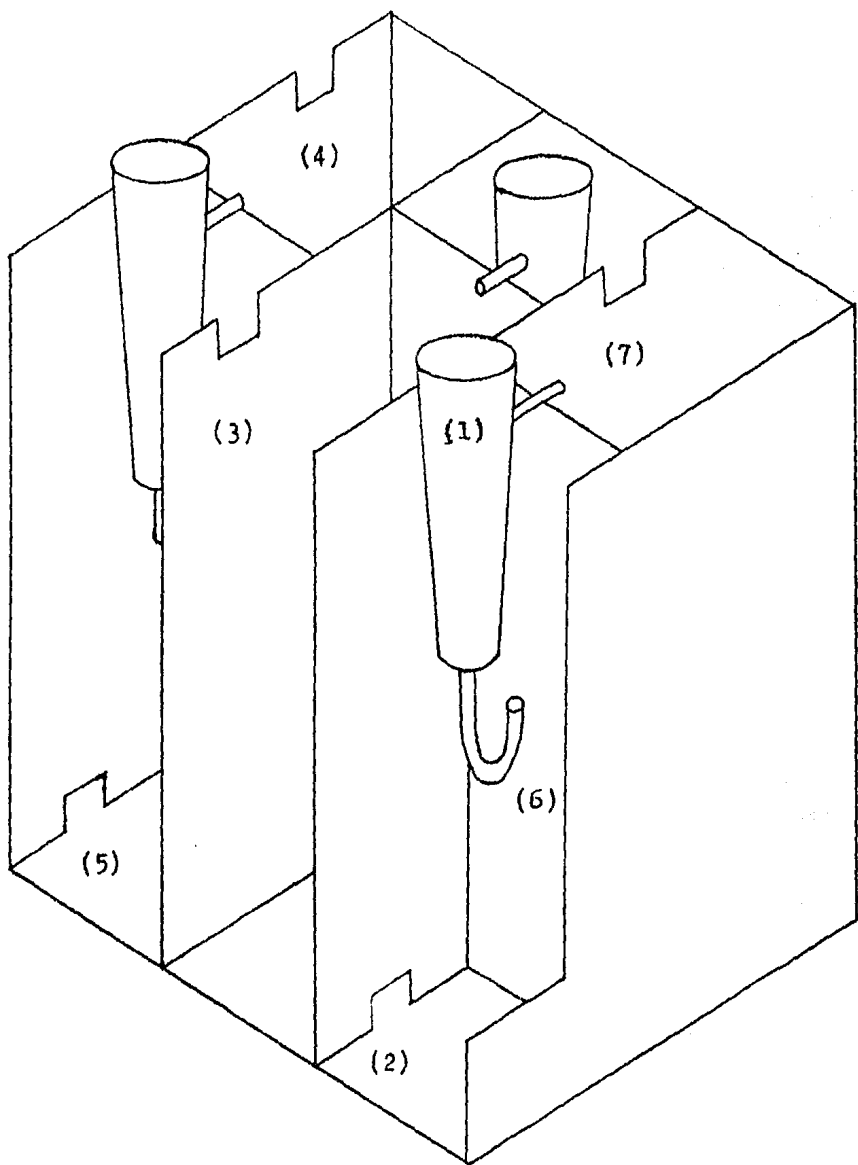


Figura 1.- Esquema del extractor.

Clave a la figura 1.-

- 1.- Cámara de mezclado.
- 2.- Antecámara.
- 3.- Cámara de sedimentación.
- 4.- Compuerta superior.
- 5.- Compuerta inferior.
- 6.- Vertedero interno.
- 7.- Vertedero superior.

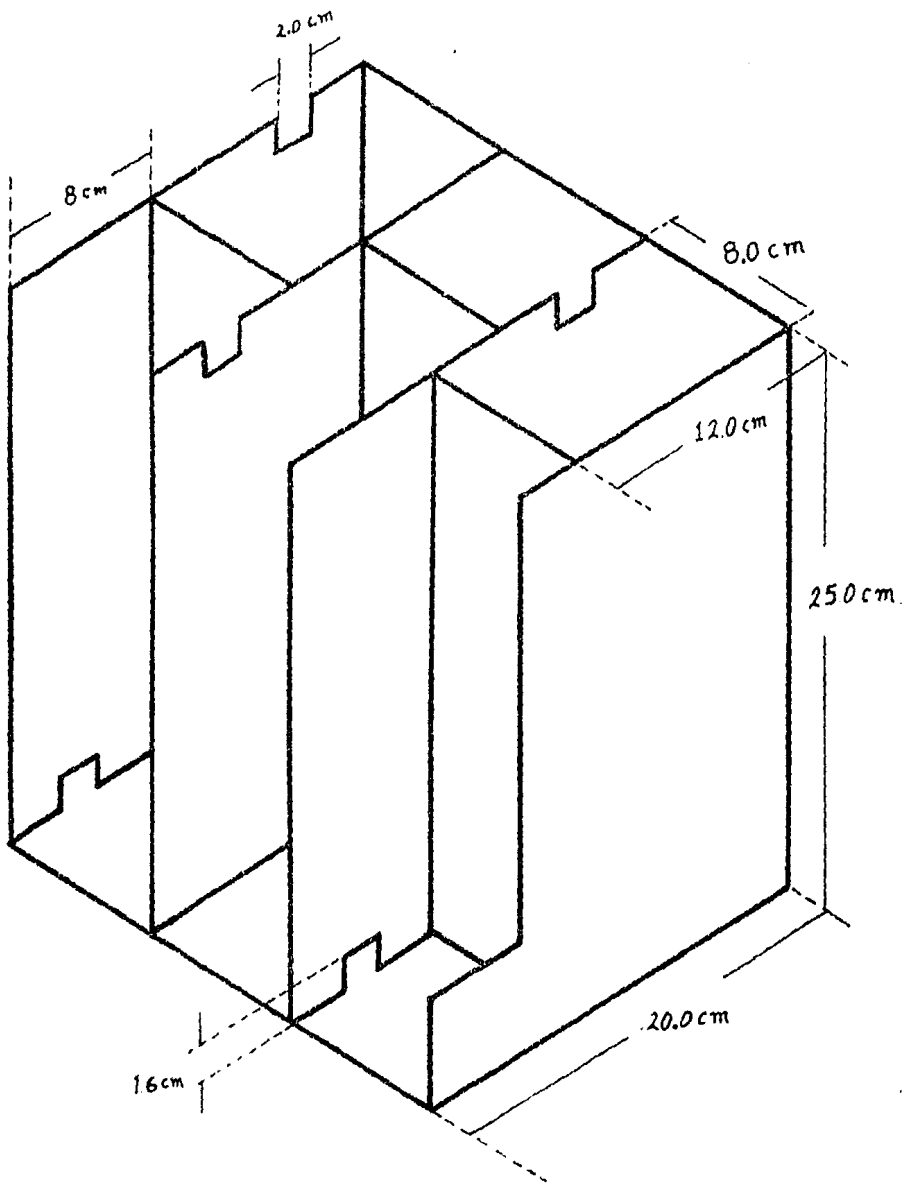


Figura 2a.- Esquema y acotaciones de la caja.

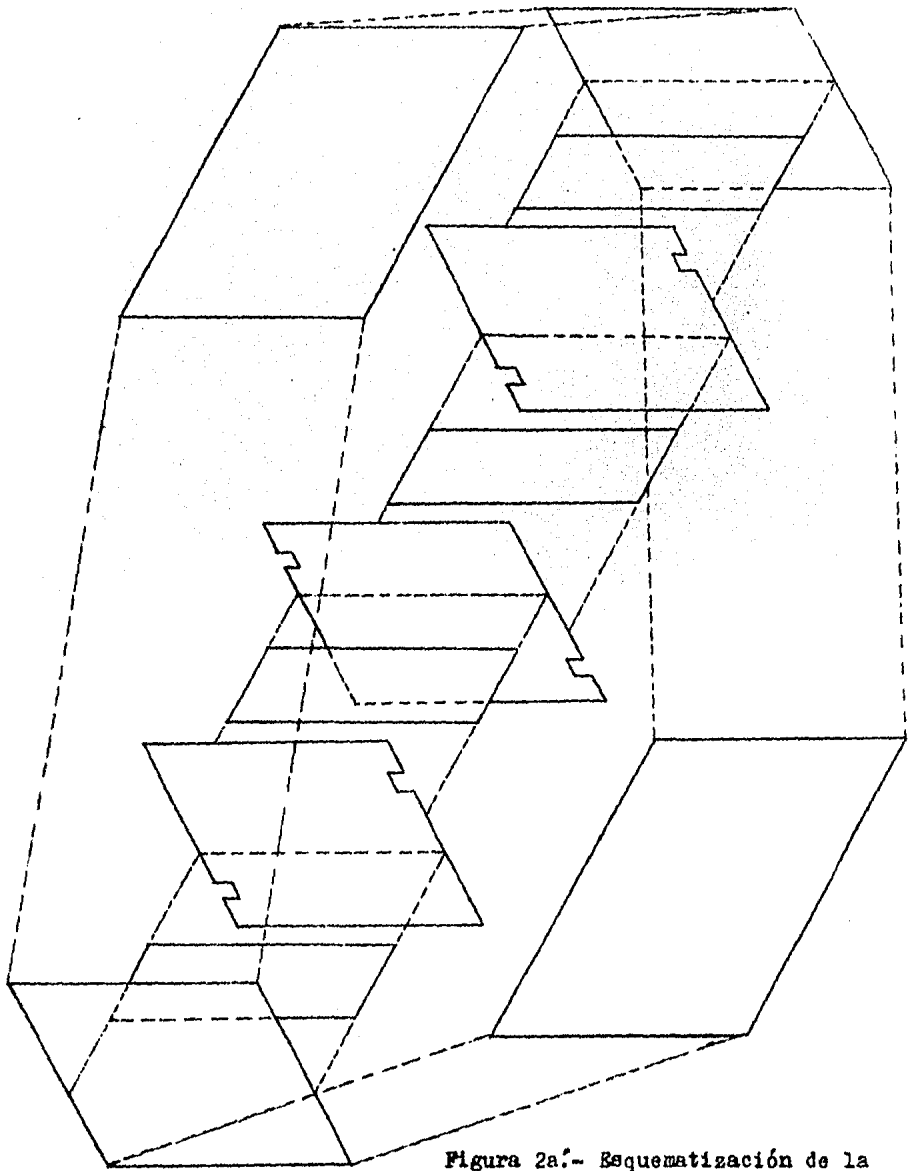


Figura 2a.- Esquemmatización de la construcción.

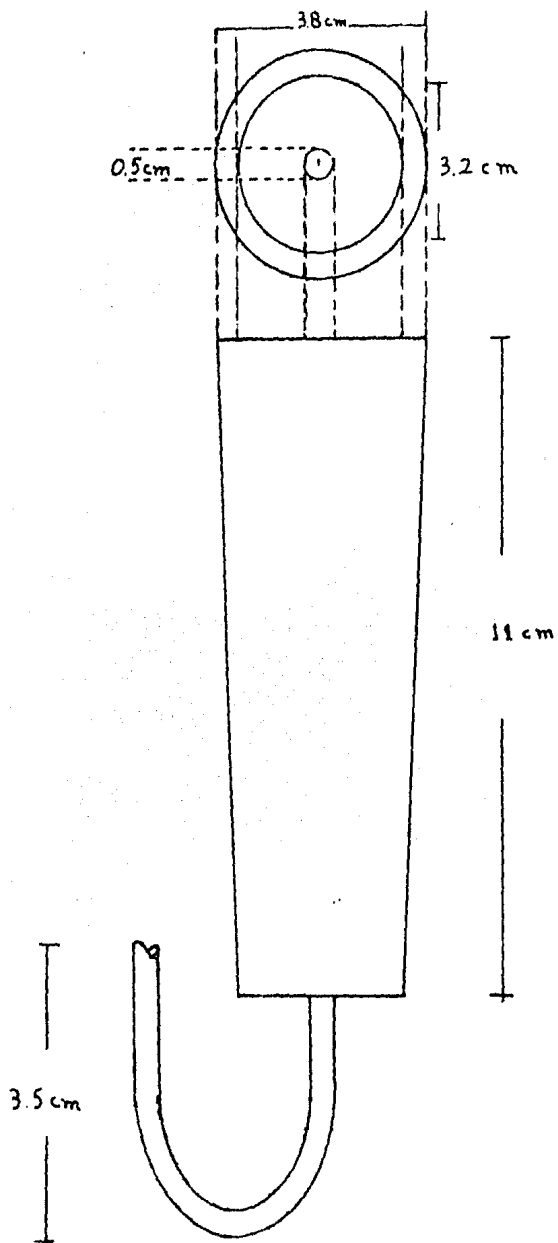


Figura 2b.- Esquema de la cámara de mezclado.

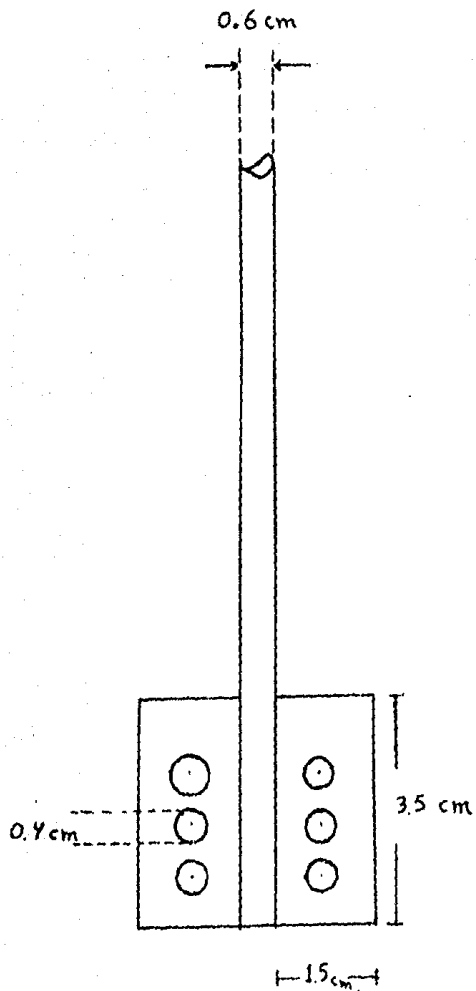


Figura 2c.- Esquema de los impulsores.

CONCLUSIONES GENERALES.

La simulación de la degradación en el laboratorio puede efectuarse en un sistema sencillo de extracción. Así hemos obtenido resultados experimentales que nos dan una idea de la magnitud de la degradación a diferentes condiciones de degradación.

Un extractor a nivel laboratorio puede ser satisfactorio para efectuar el estudio previo de un sistema de extracción específico, además de que puede dar idea de la operación a mayor escala.

Para precisar con mayor aproximación la degradación real es necesario experimentar y determinar porcentajes de degradación abarcando dominios más amplios de los diferentes parámetros de la simulación: temperatura, concentración y tiempo.

Si se desea obtener una ecuación cinética que represente verdaderamente la velocidad de degradación del TBP en medio ácido debe estudiarse el comportamiento de la misma a tiempos pequeños de degradación (de contacto de las fases) que van desde algunos minutos hasta 2 horas -

máximo.

El extractor implementado en el laboratorio es de alta capacidad tomando en cuenta que no disponemos de los materiales necesarios para su operación continua en tales -- cantidades, por ello proponemos que la construcción de otro extractor de menor capacidad que permita lograr dar solu--ción adecuada a la problemática originada por la degrada--ción del TBP en la purificación de uranio.

Estimamos conveniente la colaboración en conjunto de elementos de ingeniería química y química analítica para -- finalizar el estudio del que esta tesis constituye una par--te.

APENDICE DE ESTADISTICA.

Las ecuaciones de regresión de % de degradación en -- función de la concentración de ácido nítrico se obtuvieron por mínimos cuadrados.

La correlación lineal es obtenida según el mismo método por la siguiente fórmula:

$$r = \frac{\sum dx dy}{\sqrt{\sum d^2 x \sum d^2 y}} \quad (\text{posteriormente definimos las variables})$$

Para estimar el % de degradación dentro del dominio de concentraciones de trabajo nos basamos en la referencia (- 15) utilizando un 95% de confianza siguiendo la secuencia:

$\sum x$ (SUMA DE X, CONCENTRACIÓN DE HNO_3)

$\sum y$ (SUMA DE Y, % DE DEGRADACIÓN)

$\sum x^2$, $\sum y^2$, $\sum xy$

$\sum d^2 x = \sum x^2 - (\sum x)^2 / n$ $n = \text{número de DATOS}$

$\sum d^2 y = \sum y^2 - (\sum y)^2 / n$

$$\sum dx y = \sum x y - \sum x \sum y / n$$

$$\sum d^2_{y,x} = \sum d^2 y - (\sum dx dy)^2 / \sum d^2 x$$

$$S_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum d^2_{y,x}}{n-2}}$$

$$S_{\bar{y}} = \text{INCREMENTO ESTIMADO} = t_{S_{y,x}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x-\bar{x})^2}{\sum d^2 x}}$$

\bar{x} = MEDIA ARITMETICA

t = VALOR DE TABLAS (DISTRIBUCIÓN STUDENT)

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Acosta M. Cassir M.
Resumen 114 Rev. Soc. Quím. Méx. 26, 6, 1982.
- 2.- Jurado J. L.
Tesis profesional, F.E.S.-Cuautitlan, UNAM, 1980.
- 3.- Acosta M.
Tesis profesional, F.E.S.-Cuautitlan, UNAM, 1983.
- 4.- Wallace W., Navratil J., Talbol A.
Science and technology of tributyl phosphate
Boca Raton, Florida, 1984.
- 5.- Helgorsky M., Leveque M.
Science et Techniques, Junio 1978 No. 52 19-27.
- 6.- Bochinski J., Morton S., Spedding F.
Separation of Manozite rare earths by solvent extraction.
Ames, Iowa.
- 7.- Davister A., Martin G.
An energy saving way to pure phosphoric acid.
Societe de Prayon.

- 8.- Portrenaud.
Apuntes de extracción.
- 9.- Jacques L. Y.
Contribution a la modélisation des systèmes d' extraction
liquide-liquide. Application a l' extraction de nitrates
métalliques par le phosphate de tributyle en déliem ni--
trique.
These de doctorat, Paris 1982.
- 10.-Treybal R. " Extracción en fase líquida", UTEHA,
México, 1968.
- 11.-Perry & Chilton : Manual del ingeniero químico.
Quinta edición (Traducción) .
- 12.- Coddling, J., Haas W., Heumann F.
Ind. Eng. Chem, 50, 145-152, 1958.
- 13.- Lester K., Schoenherr R., Barghusen J., Smutz M.
Ind. Eng. Chem., 51, 1959, 636-640.
- 14.-Coplan B., Davison J., Zebroski F.
Chem. Eng. Prog., 50, 1954, 639-640.
- 15.-Portrenaud.
Chimie de L'uranium en solution, 1982.