

242



**PURIFICACION DE CONCENTRADOS DE URANIO
CON FOSFATO DE TRIBUTILO.**

JAIME MIRANDA RUIZ

México, D. F.

1963

10145



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**PURIFICACION DE CONCENTRADOS DE URANIO
CON FOSFATO DE TRIBUTILO.**

T E S I S

que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

JAIME MIRANDA RUIZ

México, D. F.

1963



Con cariño y respeto a mis padres
Néix B. Miranda e Ana Rosa de
Miranda, como tributo a sus deberes
y preocupaciones.

A mis queridos hermanos Ing. Sergio
Miranda Ruiz y Rene Miranda Ruiz.

A mis compañeros y amigos por un
grato recuerdo de nuestra convivencia.

A la Comisión Nacional de Energía
Nuclear por las facilidades otorgadas
en la realización de este trabajo.

A mi novia

Srita. Dido Stella Calderón Martínez.

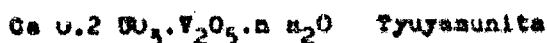
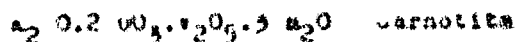
INDICE DE CAPITULOS.

- I.- INTRODUCCION.
- II.- GENERALIDADES SOBRE EXTRACCION
CON DISOLVENTES.
- III.- ESTUDIO DE LA EXTRACCION DEL NITRATO
DE URANIO CON T B P .
- IV.- PRUEBAS DE DISOLUCION DEL CONCENTRADO.
- V.- LA EXTRACCION CON T B P Y OBTENCION DEL
LICOR PURO.
- VI.- CONCLUSIONES.
- VII.- BIBLIOGRAFIA.

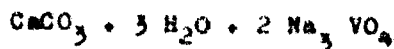
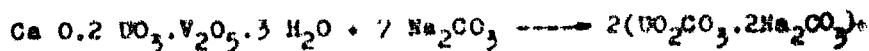
1.- INTRODUCCION

El concentrado que se usó en este trabajo es típico de los que se obtienen en la planta piloto de la Comisión Nacional de Energía Nuclear. Estos concentrados se obtienen de minerales que contienen aproximadamente de 0.2 a 0.9% de óxido de uranio.

Entre los minerales uraníferos más abundantes en nuestro país se encuentran principalmente la Carnotita y la Tyuyamunita:

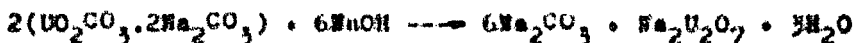


Los yacimientos de estos minerales se han encontrado principalmente en el norte del país en los estados de Coahuila, Durango, Chihuahua y Sonora. Al tratamiento del mineral que contiene el uranio es en síntesis una lixiviación alcalina con carbonato de sodio:



El uranio pasa a la solución acompañado de algunos - otros compuestos metálicos como vanadio y molibdeno principalmente.

Esta solución tratada con NaOH precipita al uranio - como diuranato de sodio:



El diuranato de sodio es separado por filtración y - posteriormente secado. Este producto es lo que constituye ya el concentrado y cuyo análisis espectrográfico arroja los siguientes resultados:

Elementos principales: U, Na, V

En menor cantidad : Fe, Si, Mg, Mo

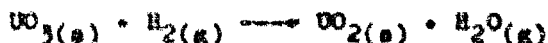
Trazas : Cu, Ca

Como puede verse el concentrado contiene además de uranio otros elementos los cuales son indeseables, pues - el producto al final de la purificación debe contener exclusivamente uranio; o sea que debe ser un producto de - una alta pureza.

El producto puro puede seguir dos caminos: destinarse a la fabricación de combustibles nucleares o dedicarlo a la producción de uranio metálico. Cuando se destina a - usarse como combustible en los reactores, la pureza del - material es de una gran importancia. Los núcleos de varios elementos capturan impurezas en diferentes cantidades; boro y ciertas tierras raras en concentraciones de fracciones de partes por millón significarían una pérdida

de neutrones en la zona de reacción; de aquí que se requiera una pureza excepcional de uranio llamada también-pureza nuclear.

Cuando se destina a la producción del uranio metálico, la secuela que se sigue comprende lo siguiente: el -
-licor puro (nitrato de uranilo $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) que resulta de la purificación con el disolvente, se concentra y se calienta hasta fundirlo lo cual ocurre a una temperatura de 120°C , así se obtiene el UO_3 , el cual es sometido a una reducción para obtener el UO_2 de alta pureza, las reacciones que se efectúan son las siguientes:



Muchas experiencias fueron hechas por los departamentos de investigación de varias plantas hasta encontrar un proceso adecuado para convertir el UO_2 de alta pureza en UF_6 . Métodos por vía húmeda y reacciones por vía seca (gas-sólido) a alta temperatura fueron estudiados, finalmente fue preferida la reacción a alta temperatura del UO_2 con fluoruro de hidrógeno anhidro:

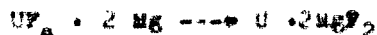


Se dió preferencia a perfeccionar un método conveniente económicamente para la producción del uranio metálico. Goldschmidt (5) informó en su método la reducción del UO_2 con aluminio, pero la calidad requerida del metal no podía obtenerse industrialmente para este fin.-

Rideal (10) trabajó e informó la reducción del UO_2 con -- magnesio. Métodos electrolíticos incluyen la fusión de -- fluoruros dobles y por este método se ha llegado a producir uranio metálico. Algunos procesos trabajan reduciendo óxidos de uranio con hidruro de calcio para producir uranio metálico en polvo.

no obstante, la reducción del halogenuro con un metal alcalino térreo aún parece ser el mejor método. La reducción del tetracloruro de uranio con calcio da buenos resultados, pero el calcio que se necesita debe ser de alta pureza, lo cual es costoso y difícil de obtener.

El procedimiento más usado en la actualidad sustituye el calcio por magnesio y el tetracloruro de uranio por tetrafluoruro. Este es el método industrial:



esta es en síntesis la tecnología más adecuada para la producción del uranio metálico.

El objeto de este trabajo ha sido estudiar las condiciones óptimas de disolución del diuranato de sodio en -- ácido nítrico y la purificación del licor resultante (nitrato de uranio) usando como disolvente el fosfato de -- tributilo.

El nitrato de uranio puro puede considerarse como -- el punto de partida para la obtención de compuestos puros de los cuales se obtendrá el uranio metálico.

II.- ORIGINALIDADES SOBRE EXTRACCION CON DISOLVENTES.

Por el sistema de extracción líquido - líquido puede efectuarse una separación que implica la distribución de una sustancia entre dos líquidos inmiscibles entre sí.

La extracción con disolventes es aplicable, con preferencia sobre otros procesos de separación, cuando se encuentra un disolvente selectivo que incorpore el material que interesa dejando las impurezas en la fase original. Este método puede proporcionar la separación y purificación requerida.

El fenómeno básico de la extracción es la diferencia de solubilidad de la sustancia a transferir teniendo preferencia hacia la fase disolvente orgánico, (el cual debe ser insoluble en el licor). Esta solubilidad debe ser de carácter selectivo con objeto de poderse aplicar a la purificación y separación.

La extracción con éteres y otros compuestos orgánicos ha sido empleada desde hace años en la purificación del uranio. Disolventes como el éter etílico, metil-isobutil-cetona, y el fosfato de tributilo (T B P) se usan pa-

ra extracción cuando el uranio se encuentra formando complejos extraíbles en soluciones que contienen altas concentraciones de nitratos.

El proceso en su forma más simple, consta de dos etapas; la extracción y la recuperación ó separación del licor rico. En la extracción, el disolvente es puesto en contacto con el licor original impuro y el uranio es transferido al disolvente; esta operación puede repetirse cuantas veces sea necesario hasta lograr que todo el soluto de la solución original sea transferido al disolvente. En la recuperación, el disolvente "cargado" es puesto en contacto con una solución acuosa (agua desmineralizada) - para volver a transferir el uranio a la solución.

Gran parte de la efectividad de la operación consiste en escoger un disolvente adecuado; algunas de las propiedades más importantes que un disolvente debe tener, se pueden resumir como sigue:

Suficiente selectividad con relación al compuesto por extraer.

Pérdidas pequeñas de reactivo por solubilidad y fuga.

Separación rápida de las fases.

Alta capacidad de saturación.

Suficiente estabilidad química.

Alto coeficiente de extracción.

Facilidad de recuperación.

Bajo costo del reactivo.

Selectividad.- Constituye una de las propiedades más importantes desde el punto de vista de la purificación ya que del grado en que un disolvente es selectivo para determinada sustancia, depende la pureza obtenida de dicha sustancia. En el caso presente, la selectividad hacia el uranio; en presencia de otros elementos como Mo, Fe y V, etc., debe ser muy alta.

Solubilidad y pérdida.- La solubilidad del disolvente y la pérdida de éste por fuga, en lo posible deben ser bajas, pues determinan de una manera directa los costos de producción al influir sobre las cantidades de disolvente que deberán ser recirculadas al proceso.

Separación de fases.- La rapidez de la separación de las fases influye grandemente en la producción, ya que determina en gran parte las velocidades de flujo dentro del proceso. Cuando la separación es lenta, presenta además inconvenientes como el de la formación de emulsiones que deben retirarse del ciclo y tratarse por separado.

Saturación.- La capacidad de saturación en aquellas especies extraíbles que, como en el caso nuestro, son complejos definidos, influye directamente en las cantidades de disolvente que pueden usarse, y por tanto debe ser alta.

Estabilidad.- La estabilidad del disolvente debe considerarse, ya que no sería posible operar económicamente-

con sustancias que fácilmente se descomponen con el tiempo o con el trabajo.

Coefficiente de extracción.- Este, que es la relación de concentración de soluto en la fase orgánica a la fase acuosa, debe ser alto, con el fin de obtener buenos resultados en la extracción.

Recuperación.- Después de separar el soluto del disolvente, este último debe volver al ciclo después de un acondicionamiento. De esta manera se recupera en su totalidad.

Costo.- El costo del reactivo debe ser suficientemente económico ya que, en gran parte, de él dependerá el costo total del proceso.

VANTAJAS DEL USO DEL TBP COMO DISOLVENTE

Mayor seguridad.- El T B P es estable a altas concentraciones de HNO_3 , y a temperaturas entre 30-80°C, este disolvente no está sujeto a reacción de explosión espontánea comparable con la que presenta el éter etílico, por la formación de peróxidos.

Más económico.- La alta capacidad y selectividad del T B P para el uranio permite un alto grado de recuperación de un producto suficientemente puro; tiene también la ventaja de usar sólo ácido nítrico como agente salino; esto elimina el costo de compuestos de magnesio, fierro y aluminio usados como agentes salinos en el proceso del --

éter etílico.

INCONVENIENTES DEL USO DEL T B P

Este disolvente se usa diluido debido a que sus propiedades físicas causarían mayores dificultades si fuese usado puro.

Entre las propiedades físicas se tiene que el peso específico del T B P es 0.98 el cual es muy cercano al del agua, y esto causaría dificultad en la separación de fases en la extracción.

Su alta viscosidad disminuye y retrasa la transferencia de masa y favorece la formación de emulsiones estables en la superficie de la solución.

El complejo nitrato de uranilo - T B P es tan estable que la reextracción con agua requiere un gran número de contactos y un volumen excesivo é indeseable de agua.

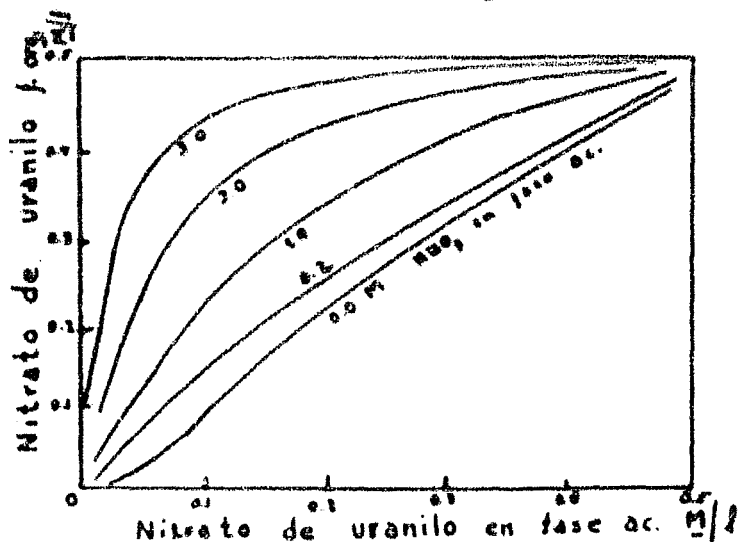
La mayor parte de las desventajas anteriores del T B P pueden ser eliminadas por dilución con un líquido orgánico inerte. El diluyente que se use debe ser inmiscible en agua, pero completamente miscible en el T B P - y miscible también es el complejo uranio - T B P. Debe ser estable en presencia de ácido nítrico concentrado, debe también tener una baja viscosidad, ser un producto barato y fácil de conseguir, de preferencia que tenga una alta temperatura de ignición. Los compuestos orgánicos que más cumplen los requisitos anteriores son los hidro-

carburos alifáticos, de los cuales los más usados industrialmente son la querosina y el hexano. El diluyente usado en este trabajo fué querosina.

III.- ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DEL NITRATO DE URANILLO CON T B P

Mecanismo de la extracción.- Para conocer este mecanismo se ha consultado la literatura en donde se ha encontrado una serie de experiencias en las cuales se obtienen curvas que muestran la distribución del nitrato de uranilo entre soluciones nítricas y el T B P diluido con un hidrocarburo.

La forma de estas curvas es la siguiente:



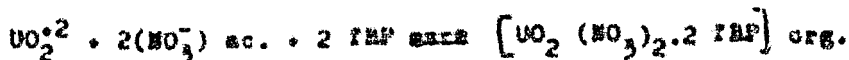
A altas concentraciones de uranio las curvas parecen ser en todos los casos asintóticas a una línea paralela al eje de las abscisas que corresponde a una concentración, en la fase orgánica de dos moléculas de T B P por -

una molécula de uranio o sea una de nitrato de uranilo en la fase orgánica.

Esto ha sugerido que la relación de T B P/U en el complejo formado es de dos.

Los datos que las curvas proporcionan al correlacionarse, indican que la extracción del uranio es independiente de la concentración del ácido nítrico, pero sí es función de la concentración de iones nitratos (NO_3^-) é independiente de su origen, siempre y cuando el ácido sea suficiente para prevenir la hidrólisis.

La reacción de extracción puede representarse como una reacción reversible:



La constante de equilibrio puede expresarse por la siguiente relación:

$$K = \frac{[\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ TBP}]_{\text{org.}}}{(\text{UO}_2^{2+}) (\text{NO}_3^-)^2 (\text{TBP})^2_{\text{org.}}} \quad (1)$$

En donde:

$$(\text{TBP})_{\text{org.}} = [\text{TBP}_{\text{org. inicial}} - 2 \text{ UO}_2 (\text{NO}_3)_2_{\text{org.}}]$$

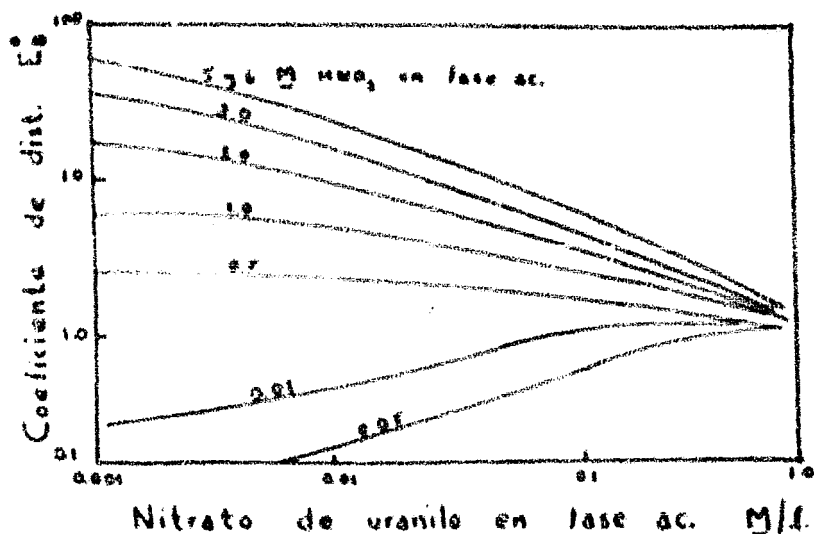
La ecuación (1) anterior puede ser escrita así:

$$E_a^* = K (\text{NO}_3^-)^2 (\text{TBP})^2_{\text{org.}}$$

En donde: E_a^* = coeficiente de distribución

$$E_a^* = \frac{[\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ TBP}]_{\text{org.}}}{(\text{UO}_2)}$$

Una forma general de las gráficas de E_a° en función de la concentración inicial de $UO_2(NO_3)_2$ en la fase acuosa es representada en la forma siguiente:



La operación de extracción en condiciones que resulten con altos coeficientes de extracción, resulta poco práctica é incosteable. Por lo tanto es necesario hacerla extracción con líquidos fuertemente concentrados y con un buen número de contactos.

De acuerdo con las ecuaciones anteriores el coeficiente de distribución varía como el cuadrado de la concentración de T B P. Esto se realiza a bajas concentraciones de uranio y cero de HNO_3 . Pero si se sube la concentración de ácido, el coeficiente se reduce a un valor que se aproxima a una dependencia a la primera potencia.

Esto quiere decir que el ácido nítrico es extraído tan —
bién por el T B P.

Distribución del Ácido nítrico.— La distribución del
ácido nítrico entre soluciones nítricas y de T B P, tam—
bién se ha podido correlacionar, como función de la con—
centración de uranio en la fase orgánica.

Curvas como la representada en la figura anterior —
muestran que los puntos, para varias concentraciones de —
 HNO_3 , caen en la misma curva, indicando que el coeficien—
te de distribución tiene una relación de orden cero de la
concentración de UO_2 ; y que el valor del K_d^* disminuye—
a medida que la concentración de uranio en la fase aumen—
ta. Esto quiere decir que el uranio actúa como agente sa—
lino sobre el HNO_3 en la fase orgánica.

La extracción del UO_2 se puede representar como si—
gue:

$$a(\text{HNO}_3)_{\text{ac.}} + b(\text{TBP})_{\text{org.}} \rightleftharpoons [(\text{HNO}_3)_a \cdot (\text{TBP})_b]_{\text{org.}}$$

$$K = \frac{[(\text{HNO}_3)_a \cdot (\text{TBP})_b]_{\text{org.}}}{(\text{HNO}_3)_{\text{ac.}}^a (\text{TBP})_{\text{org.}}^b}$$

El efecto de que la concentración de HNO_3 disminuye—
a medida que aumenta la extracción de uranio se interpre—
ta como que existe una competencia entre el uranio y el —
 HNO_3 por las moléculas del T B P .

Variables que intervienen en la extracción.— Consi—
derando el mecanismo de extracción antes visto se puede —

Interpretar que para operar un proceso con T B P, mientras más alta sean las concentraciones de uranio en los licores por extraer, más pronto se logrará la completa saturación del disolvente.

La concentración de los licores obtenidos para este trabajo fue de 351 g/l de U_3O_8 .

Concentración del HNO_3 . - Del mecanismo antes visto, el coeficiente de distribución para el uranio no se ve afectado por la concentración del HNO_3 , cuando la concentración del HNO_3 es alta.

En otras palabras, se puede decir que el HNO_3 compete con el uranio en la extracción.

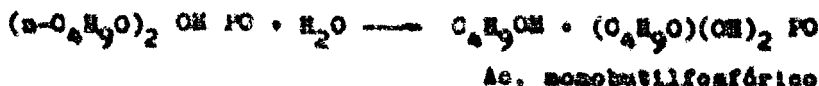
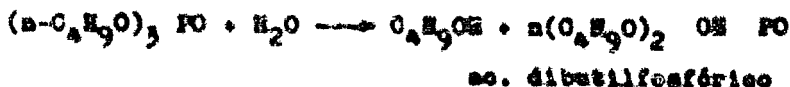
Sin embargo, a medida que la concentración de uranio en la fase acuosa disminuye a lo largo de la operación, el efecto del ión (NO_3^-) se deja sentir fuertemente. Resultando, el HNO_3 provee al sistema del ión (NO_3^-) y además en la forma más conveniente y barata de proveer al sistema de tales iones.

El disolvente. - El fosfato de tributilo es un éster típico que se hidroliza en soluciones ácidas ó alcalinas. La hidrólisis procede en etapas, disolviendo un grupo alcoholilo en cada etapa, formando sucesivamente ácido dibutylfosfórico, y ácido monobutylfosfórico. La velocidad de formación de los productos de hidrólisis es baja. La solubilidad del ácido monobutylfosfórico en agua es de 0.39 g/l a 25°C. La del dibutyl es de 16 g/l a 25°C.

El T B P es bastante insoluble en H_2O y su solubili

dad decrece en presencia de uranio.

La reacción de hidrólisis es la siguiente:



Concentración del disolvente.— A medida que aumenta la dilución la capacidad del proceso disminuye, y a medida que se aumenta la concentración del T B P la capacidad aumenta también; sin embargo no es posible trabajar a concentraciones de T B P mayores de 40% ya que en estas condiciones la densidad del extracto llega a ser mayor que la del licor y esto produce una inversión de fases en el extractor.

Con T B P al 100% es impráctico realizar extracciones.

Las extracciones se efectúan usando un diluyente para el T B P, aunque el diluyente afecte la estabilidad del complejo nitrato de uranio - T B P dificultando la extracción y facilitando la reextracción. La dilución permite manejar en la reextracción una relación muy grande fase orgánica/acuosa.

La concentración mejor del T B P fluctúa entre 25 - 35% de T B P.

Saturación del disolvente.— La selectividad del T B P por el uranio en presencia de impurezas se logra y-

aumenta manteniendo una concentración de uranio en la fase orgánica cercana a la requerida para su completa saturación.

Como el HNO_3 es también extraído por el T B P, se logra una pureza satisfactoria, si la saturación del disolvente se logra con un 100% de uranio más ácido nítrico. - Si el uranio llega a saturar el 70% del disolvente y el resto hasta 100% se completa con el ácido nítrico, se logran purasas muy buenas.

La temperatura. - Al aumentar la temperatura, el coeficiente de distribución del uranio disminuye. A medida que la concentración de uranio aumenta, el efecto de la temperatura deja de tener importancia.

El complejo nitrato de uranilo - T B P es muy estable y las reextracciones con agua a temperatura ambiente no son eficaces; pero si se mantiene la temperatura a -60°C ó más es posible lograr una reextracción completa.

Impurezas extraíbles. - La extracción de otras especies químicas, medidas por su coeficiente de distribución resulta muy baja en las condiciones normales de operación (33% de T B P, 1-3 N de HNO_3).

Son excepciones el Ce^{+4} y el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. Estos iones no se encuentran normalmente en los procesos, y aún éstos en las mismas condiciones de extracción tienen coeficientes de distribución menores de 0.01 lo que garantiza una buena separación.

El torio al se encuentra a veces en los concentra - dos, pero su extracción en concentraciones altas de ura - nio es muy pequeña debido al efecto de saturación del di - solvente. Cantidades determinadas de fosfato forman com - plejos no extrañibles con el torio.

Relación la flujos. - La relación escogida para este proceso fue de: 2.5-1.0 orgánico-acuoso.

Regeneración del disolvente. - Cuando los productos - de hidrólisis han llegado a cierto límite, la regenera - ción puede ser a tal grado mala que se llega a veces a - imposibilitar el agotamiento de esta fase orgánica. El - tratamiento de ésta fase se logra agitando el disolvente - en un solo contacto con una solución al 5% de Na_2CO_3 . - Los productos, ácido dibutilfosfórico y ácido monobutil - fosfórico, siendo compuestos acídicos, se disuelven en la solución alcalina formando sales de sodio solubles.

El uranio se disuelve formando el complejo soluble - $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$ y el disolvente se lava con agua en otro agi - tador asentador y más tarde con solución diluida de HNO_3 para neutralizar la alcalinidad residual; de esta manera - se regenera el disolvente y se recircula al proceso.

QUÍMICA DEL CICLO DE EXTRACCIÓN

Si una solución acuosa de nitrato de uranio es puesta en contacto con ciertos líquidos orgánicos o bien con ciertos compuestos orgánicos disueltos en disolventes orgánicos, ocurrirá una transferencia parcial del uranio a la fase orgánica.

Si una porción de esta fase orgánica es puesta íntimamente en contacto con agua pura, una fracción del uranio se transferirá a la fase acuosa. La facilidad con la cual el uranio puede pasar de una fase a otra puede controlarse haciendo un ajuste conveniente de la fase acuosa. La alta especificidad de ciertos líquidos orgánicos por el uranio ha dictado el uso casi exclusivo de los métodos de extracción líquido - líquido para su purificación en refinerías de uranio.

La solubilidad del compuesto fuertemente ionizado -- (en soluciones acuosas) de nitrato de uranio en algunos disolventes orgánicos es atribuida a una asociación química entre la molécula de nitrato de uranio y el disolvente para formar una especie no ionizada la cual tiene propiedades pseudo-orgánicas. Esto puede entenderse observando el diagrama del ión uranio en solución acuosa propuesto por Connick y Hugus (4) en el cual el ión lineal UO_2^{+2} es hidratado de tal manera que un anillo de seis oxígenos

provenientes de las moléculas de agua está situado alrededor del átomo de uranio en un plano perpendicular al eje del ión UO_2^{+2} .

Es posible entender el desplazamiento de los oxígenos del agua, primero parcialmente por los oxígenos del ión (NO_3^-) triangular y después parcialmente por el grupo donador de electrones del disolvente. Una molécula neutra se forma y el grupo alquilo del disolvente parece envolver el grupo central de nitrato de uranio en una esfera pseudo-orgánica.

La distribución del uranio entre las dos fases estará sujeta a una competencia entre los compuestos donadores por ocupar posiciones de coordinación alrededor del ión UO_2^{+2} .

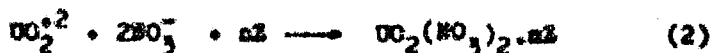
Con estas bases el ión uranilo es el electrón captador y la molécula activa del disolvente es el donador de electrones.

Los donadores son por lo general átomos de oxígeno-- los cuales son parte del grupo funcional ó grupos del reactivo orgánico que extrae. El T B P es un fuerte donador y puede reemplazar toda el agua de hidratación, en cambio el éter etílico sólo reemplaza parte del agua de hidratación del ión UO_2^{+2} .

Otros reactivos aplicables en la extracción tales como los óxidos de fosfina, los cuales son más fuertes donadores que el T B P, retienen el uranio en la fase orgánica.

ca con gran tenacidad lo cual es un inconveniente ya que -
dificulta la transferencia del uranio a la fase acuosa.

La extracción del uranio con disolventes se puede --
ilustrar con las siguientes ecuaciones:



En la ecuación (2) se observa, que un disolvente Z -
tal como el T B P es un donador suficientemente fuerte -
para reemplazar toda el agua de hidratación, tanto, que -
la especie extraída no contiene agua.

En la ecuación (3) se observa que es lo que ocurre -
usando un disolvente de menor fuerza B tal como el éter -
etilico, el cual respasa sólo parte del agua de hidrata-
ción y en la cual la especie extraída es una mezcla de -
hidrato solvatado.

La constante de equilibrio para la ecuación (2) pue-
de indicarse como sigue:

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{Z}]_{\text{org.}}}{[\text{UO}_2^{+2}]_{\text{ac.}} [\text{NO}_3^-]_{\text{ac.}}^2 [\text{Z}_{\text{org.}}]^n}$$

La cantidad Z representa la actividad del complejo -
de extracción y es proporcional a la cantidad total pre -
sente menos la cantidad contenida en la especie complejo-
de uranio.

Aunque el paréntesis rectangular es comúnmente usa -

do para indicar actividades, una relación más frecuentemente usada en química de extracción con disolventes es-aquella en la cual se relaciona la concentración del elemento extraído en las dos fases:

Concentración de uranio en fase orgánica
Concentración de uranio en fase acuosa

Esta relación se conoce también como coeficiente de distribución ó relación de distribución y se simboliza - por K_d . la ecuación anterior puede representarse también así:

$$K = \frac{E_a}{(NO_3^-)^2 (Z_{org})^n}$$

Es evidente que en la ecuación anterior K_d tiende a aumentar a medida que el nitrato de uranio es agregado al sistema, debido al aumento de iones $(NO_3^-)_{aq.}$. Sin embargo, a medida que la concentración del nitrato de uranio en la fase orgánica aumenta, Z disminuye según el K_d . El resultado práctico es generalmente un máximo en el K_d a un cierto valor del ion $(UO_2^{+2})_{aq.}$.

El coeficiente de distribución puede aumentarse si se aumenta la concentración inicial de Z cuando un diluyente es usado; pero generalmente factores físicos limitan esto.

La otra variable que hay que considerar para regular el coeficiente de distribución es la concentración del ión nitrato acuoso.

Si se agrega a la fase acuosa ión nitrato, ya sea como ácido nítrico ó como alguna sal, el uranio se extraerá de una manera mas rápida; en la reextracción bastará con poner en contacto la fase orgánica con agua simple y el uranio se transferirá a ésta.

IV.- PRUEBAS DE DISOLUCION DEL CONCENTRADO

Con objeto de determinar las condiciones óptimas para lograr la disolución del concentrado en HNO_3 y obtener un licor el cual pueda someterse directamente a la extracción con el disolvente se hicieron varias pruebas.

Se trabajó con dos lotes de concentrados cuya diferencia consistió principalmente en su contenido de carbonatos.

Primero se partió de un lote cuyo análisis dió los siguientes resultados:

Contenido de U_3O_8	—	65.00 %
Contenido de V	—	2.69 %
Contenido de Mo	----	0.05 %
Contenido de SO_4^{--}	----	0.13 %
Contenido de SiO_2	----	2.70 %
Contenido de H_2O	----	4.65 %
Contenido de CO_3^{--}	----	15.00 %

Se trabajó una primera serie de tres pruebas usando las mismas cantidades de reactivo, pero variando las temperaturas para apreciar el efecto de éstas: se trabajó a 30, 60 y 90°C respectivamente observándose que a 30°C se producía una abundante espuma, la cual disminuía al aumentar la temperatura, hasta casi anularse a 90°C. La filtra-

ción de los productos de digestión a las temperaturas de 30 y 60°C resultó muy tardada, y sumando a ésto el problema de la formación de espuma resultaron inconvenientes estas pruebas.

Sin embargo, en éstas dos pruebas puede apreciarse una buena eficiencia en la disolución, mientras que la prueba hecha a 70°C expresa una eficiencia más baja, aunque en esta se mejora notablemente el tiempo de filtración y el vanadio permanece más insoluble. (Los resultados numéricos pueden observarse en las tablas que a continuación se describen).

Con el objeto de comprobar los resultados de la filtración y la cantidad de vanadio en el licor, se hizo otra prueba en las mismas condiciones (Prueba # 4) obteniéndose resultados más ó menos semejantes. El inconveniente de efectuar la disolución a 70°C es la baja eficiencia en disolución que se obtiene, así como la fuerte evaporación que ocurre.

Con los datos de las pruebas anteriores se optó por efectuar otra prueba haciéndola de tal manera de conservar insoluble el vanadio y aumentar la eficiencia en la disolución y mejorar también el tiempo de filtración. Esta prueba se hizo a una temperatura de 75°C en las condiciones de acidez libre de 1.0 N. No se tuvo ningún resultado halagador (Prueba # 5).

Entonces se optó por subir un poco la acidez libre-

de tal manera que quedara entre 1.3 y 1.5 N para lo cual se hicieron dos pruebas más, manteniendo la temperatura a 75°C (Prueba # 6 y # 7). Los resultados obtenidos mejoraron la eficiencia de disolución pero aumentó un poco el vanadio en el licor. En estas pruebas se midió la velocidad de filtración y se compararon los resultados de ambas tomando en cuenta que a una de ellas se le agregó filtro-ayuda (a la prueba # 7 se le agregó 1 g/l) obteniendo una mejora notable en la filtración usando lo.

En conclusión se puede observar que las mejores condiciones para la disolución de este tipo de concentrados son las anotadas en la prueba # 7, o sean las siguientes condiciones:

Temperatura de la prueba	75°C
Tiempo de digestión	3 horas
Acidez libre	1.3 N

Pruebas posteriores han demostrado que la eficiencia en la disolución aumenta cuando se lava el residuo con agua acidulada.

Observando el resultado de las pruebas anteriores se ve que la eficiencia en disolución aumenta al disminuir la temperatura de operación, por tanto se optó por trabajar a temperaturas más bajas usando otro lote de concentrado con un contenido menor de carbonatos para evitar el inconveniente de la formación de espuma.

FEUERRA ANÁLISIS DE LABORATORIO DE QUÍMICA

CONDICIONES Y DETERMINACIONES	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura en °C	30°	60°	90°	90°	75°	75°	75°
Concentrado en g. (Lote 1)	300	300	300	300	300	300	300
Volumen de H ₂ O en ml.	275	275	275	210	233	233	233
Volumen de H ₂ O en ml.	275	275	275	50	57	97	-
H ₂ O de lavado anterior en ml.	-	-	-	270	240	220	110
Tiempo de digestión	3 h	1 h	1 h	3 h	1 h	1 h	1 h
Acidez libre	0.685	0.219	1.039	1.00	1.1	1.45	1.27
Tiempo de filtración	3.0 hrs.	1h. 30min.	40min.	40min.	1h. 10min.	1h. 15min.	45 min.
Vol. de H ₂ O de Lav. en ml.	270	270	270	300	270	350	350
Tiempo de Lav.	6h. 10min.	4h. 40min.	4h. 30min.	6h. 30min.	2h. 35min.	2h. 35min.	2h. 15min.
Filtro ayuda en g/l							1.0
Residuo húmedo en g.	59.5	59.0	71.0	61.0	93.6	79.2	102
Residuo seco en g.	17.0	24.0	33.4	39.6	34.6	21.0	25
Humedad de Residuo en %	56.4	59.0	53.0	51.0	63.0	73.0	79.0
Densidad 1°C	1.54 ^{17°}	1.63 ^{17°}	1.67 ^{21°}	1.635 ^{18°}	1.67 ^{21°}	1.67 ^{21°}	1.63 ^{21°}
Temperatura de crist.	0°C	0-2°C	6°C	6-8°C	15°C	16°C	10°C
Volumen de licor en ml.	445	360	275 2110	261	330	440	480
Acidez libre en H ₂ O de lav. A				0.47H		0.11H	0.23H

(Continúa en la siguiente hoja)

ANALISIS:	1	2	3	4	5	6	7
U_3O_8 en licor g/l	290	366	a) 400 b) 114	353.8	419.0	380	369.1
Mo. en licor g/l	0.08	0.053	a) 0.069 b) 0.047	0.0421	0.0537	0.0863	0.091
V en licor g/l	10.265	8.47	a) 5.42 b) 5.83	4.184	7.057	8.909	0.334
U_3O_8 en lavado g/l	187.3	213.8	-	-	-	-	71.03
Volumen de lav. en ml.	220	190	-	280	220	321	349
% U_3O_8 en residuo	38.0	34.0	47.2	50.8	61.3	47.5	48.5
% Mo en residuo	0.5078	0.3912	0.285	0.2848	0.329	0.4223	0.340
% V en residuo	10.404	13.304	12.99	15.13	9.616	14.15	8.086
Filtro usado ϕ 1.	14 cm.	12 cm.	12 cm.	12 cm.	12 cm.	12 cm.	12 cm.
Velocidad de filt. l/hra.	-	-	-	-	-	0.35	0.64
Longitud de tubo en cm.	50	50	50	50	50	50	50
ϕ del tubo en cm.	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60
ϕ del residuo en mm.	-	-	-	-	-	8	8
Eficiencia en disol.	97%	95.5%	92.0%	89.0%	89.5%	95.0%	94.0%

En análisis del nuevo uranato arrojó los siguientes resultados:

Contenido de U_3O_8	---	68.55 %
Contenido de Mo	---	0.03 %
Contenido de V	---	3.32 %
Contenido de SO_4^{2-}	---	0.16 %
Contenido de SiO_2	---	1.12 %
Contenido de H_2O	---	2.10 %
Contenido de CO_3^{2-}	---	3.00 %

Con este lote se realizaron las siguientes pruebas:

Dos experiencias (# 8, # 10) manteniendo una temperatura de 60 y 70°C y una acidez libre de 0.9 N ---- 1.3 N. La primera dió una eficiencia en disolución de 98.1% - (Prueba # 8) y en la segunda (Prueba # 10) se encontraron resultados semejantes; en esta segunda prueba se lavó el residuo con agua acidulada. El contenido de vanadio en estas pruebas se mantuvo también más ó menos constante.

La solubilidad del vanadio va en razón inversa con la temperatura, ó sea a mayor temperatura menor solubilidad; y revisando la literatura se encuentra una solubilidad máxima de 20 g/l de vanadio en licores que contienen 300 g/l de " (que equivalen a 350 g/l de U_3O_8) y con una acidez libre de 3 N; al bajar la normalidad hasta 1 N la solubilidad baja también hasta alcanzar una máxima de -- 10 g/l de vanadio.

Tratando de aumentar la eficiencia en la disolución y disminuir el tiempo de filtración se hizo una prueba más - (prueba # 11) en la cual se aumentó la acidez libre a 1.6N y a la temperatura de 60°C. Los resultados revelaron una mayor eficiencia en la disolución y una disminución en el tiempo de filtración (en esta prueba se usó filtro ayuda). En esta prueba se observa que la solubilidad del vanadio aumentó, lo cual comprueba lo observado.

Se realizó otra prueba con objeto de disminuir la concentración del vanadio en el licor para lo cual se trabajó a una temperatura de 50°C, encontrándose poca variación de solubilidad, por lo que resulta inconveniente trabajar a esta temperatura ya que la ventaja es poca si se compara con la pérdida de combustible usado para calentar y la pérdida por evaporación.

Por último se hizo otra prueba manteniendo la reacción a 50°C y con una acidez libre de 2.0 N; en estas condiciones se logró una máxima eficiencia en la disolución.

En conclusión se puede decir, que las mejores condiciones para disolver este tipo de concentrados son las siguientes:

Temperatura de la prueba	50°C
Tiempo de digestión	5 horas
Acidez libre	2 N
Lavado de residuo con agua acidulada a temp. de	85°C

TAHUARAS RESIDUOS DE LA CARBONILAS DE LANTERNA

CONDICIONES Y DETERMINACIONES	8	9	10	11	12	13
Temperatura en °C	60°	60°	70°	60°	90°	50°
Concentrado en g. (Lote 7)	100	100	100	100	100	100
Volumen de HNO ₃ en ml.	275	274	274	275	275	100 (L-2)
Volumen de H ₂ O en ml.	175	116	116	275	275	243
H ₂ O de Lavado anterior en ml.	-	347 ml.	116	-	-	-
Tiempo de digestión	3 h	3 h	2 h	2 h	2 h	3 h
Acidez libre	0.89	1.3	1.29	1.8	1.9393	2.051
Tiempo de filtración	3 hrs.	37.4 min.	1h. 20min.	70 min.	2h. 10min.	2h. 35min.
Vol. de H ₂ O de Lav. en ml.	150	150 (1 M)	150 (1 M)	150 (1 M)	150 (1 M)	150 (1 M)
Tiempo de Lav.	3 hrs.	70 min.	-	70 min.	1h. 45min.	1h. 2 min.
Filtro ayuda g/l	-	-	-	2.0	-	-
Residuo húmedo en g.	59.2	-	-	19.1	41.4	29.0
Residuo seco en g.	19.8	3.5	18.0	4.3	6.2	4.6
Humedad de Residuo en %	66.8	-	-	77.0	55.0	84.0
Densidad t°C	1.577 ^{21°}	1.5051 ^{30°}	1.624 ^{19°}	1.5884 ^{21°}	1.624 ^{21°}	1.601 ^{19°}
Temperatura de crist.	2°C	0°C	6°C	6-7°C	3-5°C	0-2°C
Volumen de licor en ml.	484	675	425.0	520	400.0	500.0
Acidez libre en H ₂ O de lav.	0.126 M	1.085	-	1.165	2.45 M	1.743 M

(Continúa en la siguiente hoja)

ANÁLISIS						
O ₂ en Licor g/l	358.65	261.8	382.78	342.5	379.0	347.5
O ₂ en Licor g/l	-	-	-	-	-	-
O ₂ en Licor g/l	9.056	11.73	9.747	13.432	10.130	15.37
O ₂ en lavado g/l	64.67	26.25	179.4	47.5	65.35	67.25
Volumen de lav. en ml.	320	345.0	234.0	277.0	350.0	350.0
U ₃ O ₈ en residuo	29.77	2.05	11.73	10.0	7.0	1.5
Mo en residuo	-	-	-	-	-	-
V en residuo	13.861	1.798	11.00	6.94	13.019	2.45
Filtro usado β	12 cm.	12 cm.	12 cm.	12 cm.	12 cm.	12 cm.
Velocidad de filt. l/hr.	0.155	1.195	0.123	0.461	0.187	0.276
Longitud de tubo en cm.	50 cm.	50 cm.	50 cm.	50 cm.	50 cm.	50 cm.
φ del tubo en cm.	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60
φ del residuo en mm.	6	2.5	5	3	2.5	2.5
Eficiencia en %sol.	98.1%	99.94%	97.20%	99.19%	99.77%	99.96%

PRUEBAS DE DISOLUCION DE CONCENTRACION

URANO

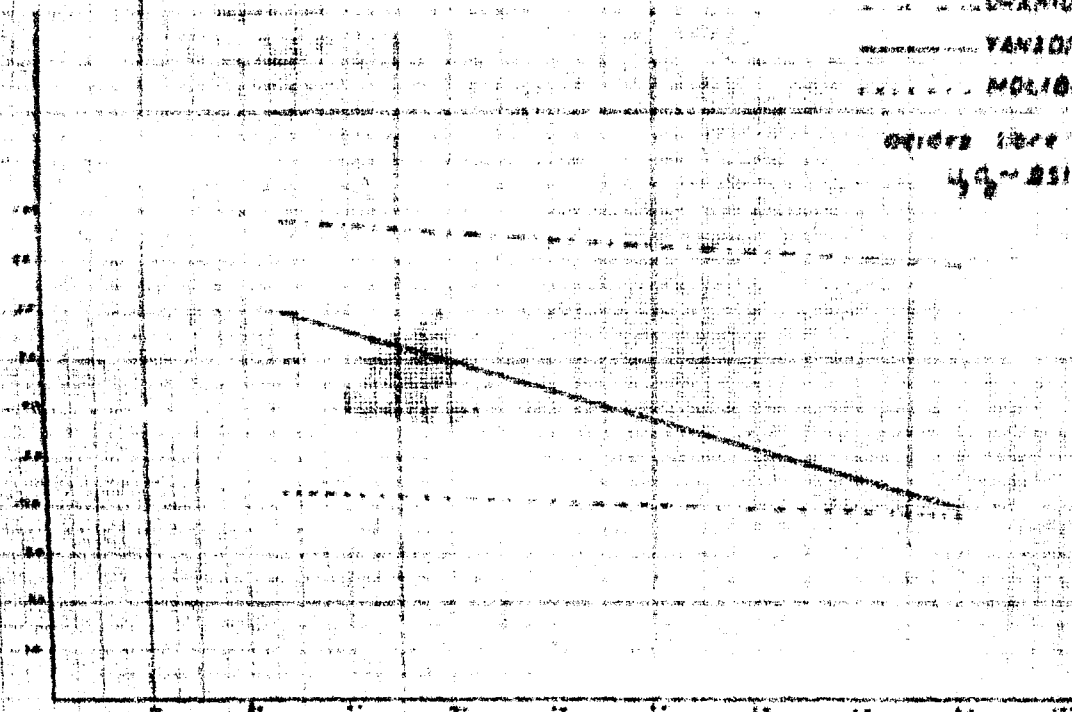
YANIDIO

MOLIBDENO

OTROS ELEMENTOS

40-251

% en disolución



temperatura en °C

PLANTAS DE DISTRIBUCION DE CONCENTRADO

RENDIMIENTO PARA UNIDAD

SECCION 1070-27 N AND

SECCION 1070-27 N

58-211 41

CONCENTRADO

temperatura en °C

121

V.- LA MINERACIÓN POR I N F I LTRACIÓN

DEL LIXIVADO

Preparación de los licoraz. - Se prepararon licoraz de tal manera que su concentración fuera aproximadamente de - 350 g/l de U_3O_8 . Se prefirió esta concentración ya que en estas condiciones permanece el licor mas estable sin que - ocurran cristalizaciones. La acidez libre se mantuvo a -- 2.29 N.

La disolución del concentrado se efectuó conforme a - los mejores resultados obtenidos en las pruebas anterior - mente citadas, ó sean:

Temperatura de digestión	50°C
Tiempo de digestión	3 horas
Acidez libre	2 N

Se procesaron 16.840 K. del concentrado (diuranato de sodio) cuyo análisis dió los siguientes resultados:

Contenido de U_3O_8	----	68.50 %
Contenido de V	----	3.56 %
Contenido de Mo	----	0.01 %
Contenido de H_2O	----	4.00 %
Contenido de CO_3^{++}	----	3.50 %

Balance de material U_3O_8 .

U_3O_8 contenido en 16.840 K. = 11.543 K.

Uranio en residuo insoluble de digestión:

Se obtuvo un residuo cuyo peso fué = 400 g.

Su contenido en U_3O_8 fué de 13.25%

Contenido de U_3O_8 en residuo = 53.1 g.

Uranio en licores:

Volumen de licores = 28.4 l.

Contenido de U_3O_8 = 351.2 g/l

Total de U_3O_8 en licores = 9968 g.

Uranio en lavados:

Volumen de agua de lavado = 7.5 l.

Contenido de U_3O_8 = 202 g/l

Total de U_3O_8 en lavados = 1515 g.

Uranio localizado en el proceso = 9968 + 1515 + 53.1

Total = 11536.1 g.

Uranio que entra al proceso = 11543.0 g.

11543.0

— 11536.1

006.9 Uranio perdido = 6.9 g.

Uranio que permanece insoluble = 53.1 g.

Eficiencia en disolución = $\frac{11536.1}{11543.0} = 99.47\%$

De esta manera se prepararon los licores que se usaron en la extracción con el fosfato de tributilo (T B P)

Preparación de disolvente. - Revisando la literatura se

encontró que la mejor concentración para extraer licores - de nitrato de uranilo (U N H) con mezcla de T B P - Kerg sine fluctúa entre 30 - 35 %, por lo que se optó por trabajar a una concentración de 33.3 % en vol. Se prepararon aproximadamente 50.l del disolvente a partir de T B P puro y petróleo incoloro.

Extracción preliminar a corrientes paralelas en cubudo de separación

Trazo de la isoterma de distribución. - Con objeto de conocer la concentración de uranio en las fases y asi mismo conocer el punto de saturación de uranio en el T B P se hizo una serie de 5 extracciones en cubudos de separación de 100 ml. de capacidad con los siguientes datos:

ml. de licor	conc. del licor	ml. de T B P	Tiempo de agit.
5.0	351.2 g/l	30	2 min.
10.0	351.2 "	30	2 min.
15.0	351.2 "	30	2 min.
20.0	351.2 "	30	2 min.
30.0	351.2 "	30	2 min.

Los resultados analíticos fueron los siguientes:

T B P cargado 1 contenido de U_3O_8 - 55.14 g/l Acidez libre - 0.4085 N
T B P cargado 2 contenido de U_3O_8 - 114.72 g/l Acidez libre - 0.3896 N
T B P cargado 3 contenido de U_3O_8 - 152.32 g/l Acidez libre - 0.2702 N
T B P cargado 4 contenido de U_3O_8 - 154.02 g/l Acidez libre - 0.2457 N
T B P cargado 5 contenido de U_3O_8 - 160.75 g/l Acidez libre - 0.2514 N

ANÁLISIS DE LAS FASES ORGÁNICA Y ACUOSA

U_3O_8 en fase orgánica

50.14 g/l.

114.72 °

152.32 °

154.00 °

160.75 °

U_3O_8 en fase acuosa

2.32 g/l.

6.95 °

45.20 °

120.20 °

190.20 °

Lineas de distribución resultante para el sistema U N E en fase acuosa y fase orgánica. - Se trazaron los puntos anteriormente citados y resultó la grafica # 3. En la cual se trazó la línea de operación efectiva para conocer la saturación a que se llegaría trabajando con la relación de fases de 2.5 - 1.0 orgánica - acuosa; asimismo se calculó la ordenada para una concentración de 351 g/l en fase acuosa.

Cálculo de la ordenada para el punto en que la condensación del licor fuera de 351. g/l; o sea cuando el disolvente esté saturado:

$$y = a x + b \text{ ---- ecuación de la recta}$$

$$\text{donde } a = \frac{1}{2.5} = 0.4$$

$$\text{ang. Tan } 0.4 = 21.8'$$

$$x = 351$$

La ecuación substituida quedará:

$$y = (0.4 \times 351) + b$$

Si damos el valor de $b = -0.4$

$$\text{entonces } y = 0.4 \times 351 - 0.4$$

$$y = 140.4 - 0.4$$

$$y = 140.0$$

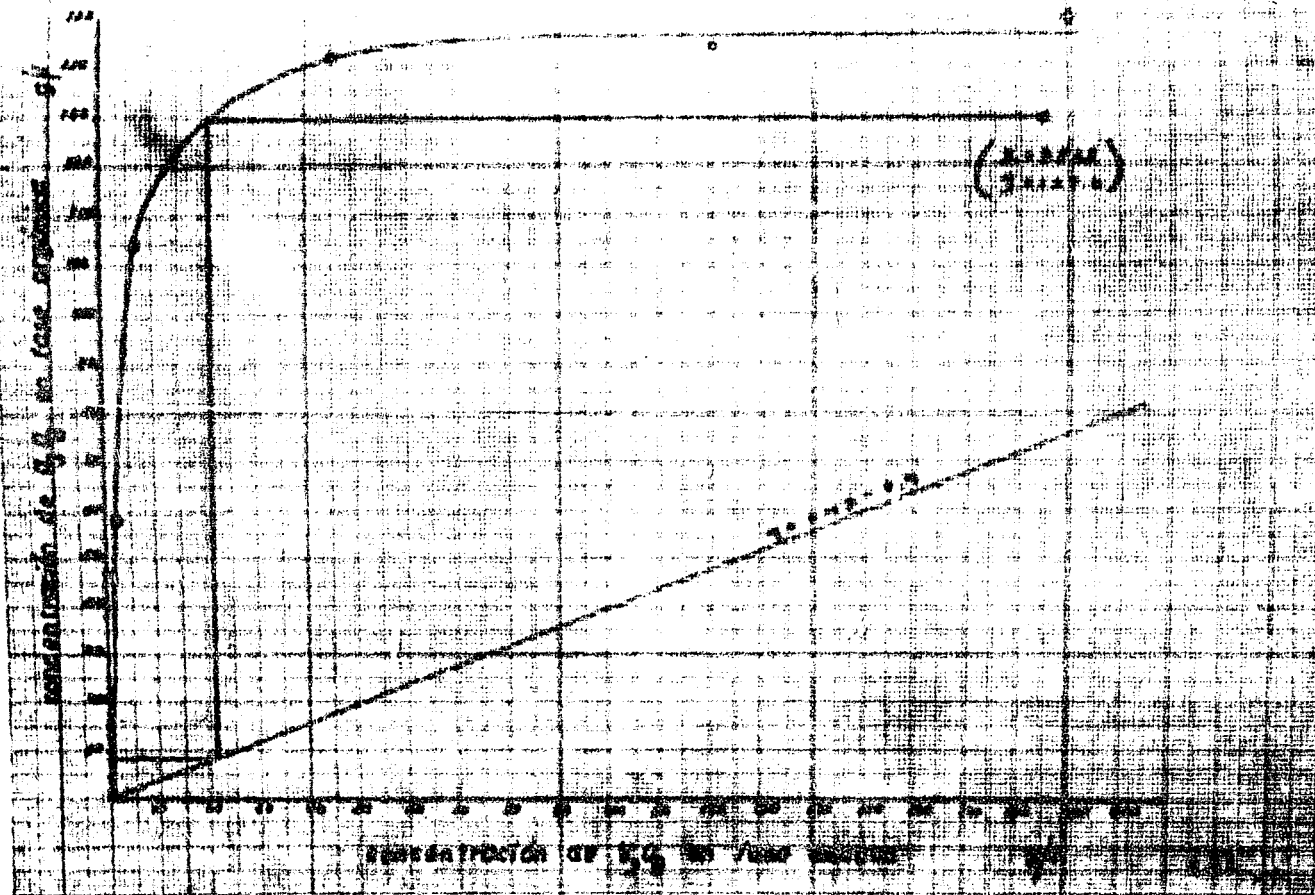
$$x = 351.0$$

Con esta curva se puede calcular que % de saturación se alcanzará en la extracción tomando como base que en la curva se alcanza la total saturación en uranio y ácido nítrico.

$$158 : 100 : 140 : x$$

$$x = 88.8 \% \text{ de saturación}$$

ISOTERMA DE DISTRIBUCIÓN PARA EL URANIO
(MEZCLA TRIAXIÓGENA AL 33.3% EN VOL)



Con estos antecedentes se procedió a extraer 16 l. del-
licor antes mencionado usando un equipo de extracción conti-
nua en sistema de agitador - asentador a contra corriente.

Un esquema de la extracción y reextracción se ilustra -
en el siguiente diagrama:

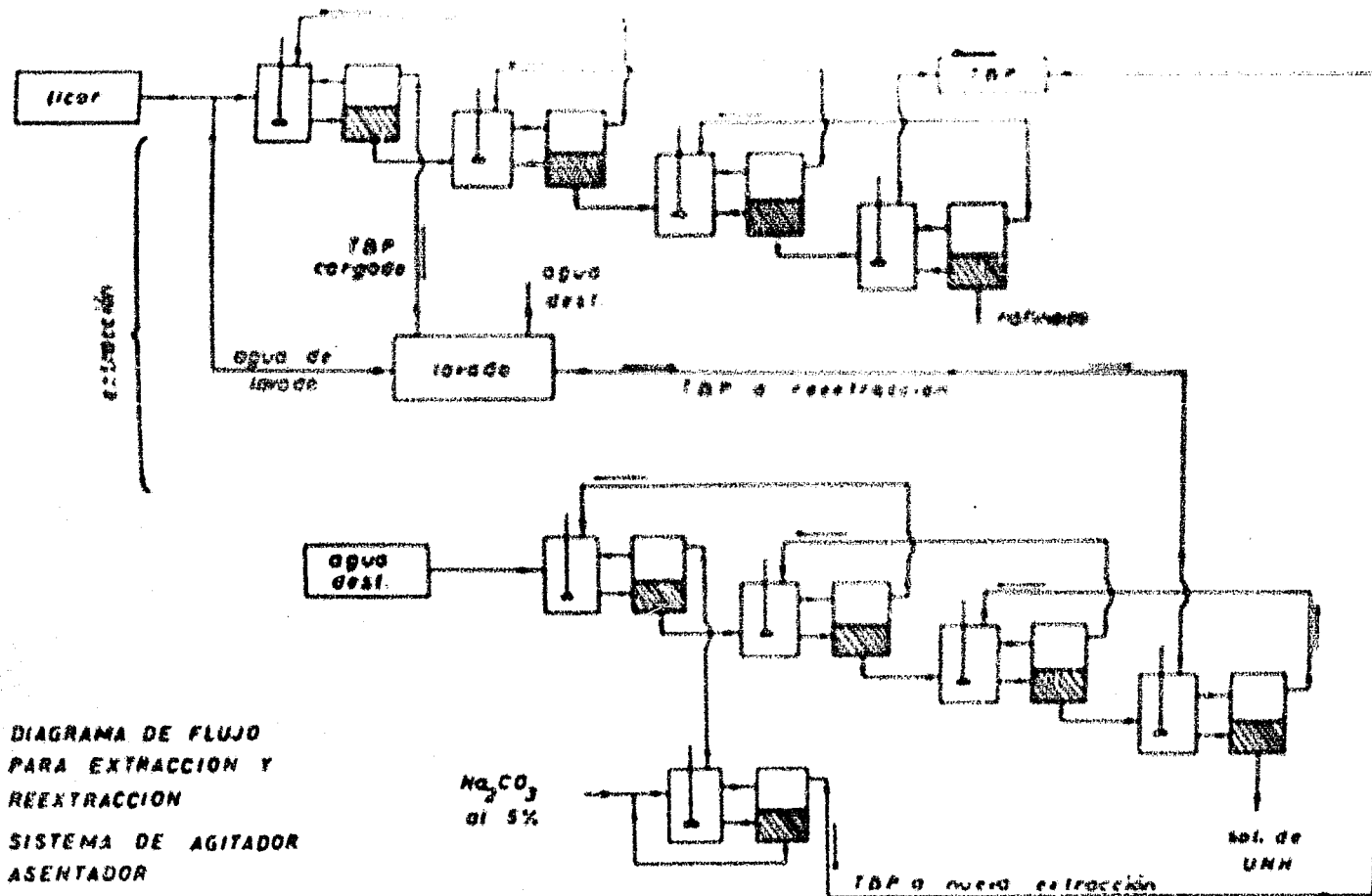


DIAGRAMA DE FLUJO
PARA EXTRACCION Y
REEXTRACCION
SISTEMA DE AGITADOR
ASENTADOR

Equipo usado en la extracción. - Como alimentadores se usaron dos frascos de vidrio conía y corriente de 19 l. de capacidad con orificio en la parte inferior.

Se usaron dos medidores de flujo de orificio constante y altura variable calibrados previamente los cuales alimentan al sistema, manteniendo un flujo constante; batería compuesta de cuatro vasos Pyrex de 400 al. de capacidad y 6 de 600 al. colocados de tal manera que puedan trabajarse unos como mezcladores y los otros como evaporadores ó separadores. Se usó tubo de "Tygon" de 1/2" para transportar las fases.

Como recolectores se usaron; un frasco de vidrio de 19 l. para recibir el T B P rico y un recipiente de polietileno de 22.0 l. para recibir el refinado.

Para efectuar la agitación se usaron cuatro motores de velocidad variable con flechas de acero inoxidable; estos motores, a la vez que servían de mezcladores, actuaron también como bombas de succión para transportar las fases.

Este es, en síntesis, el equipo usado en la extracción.

Extracción. - La extracción se llevó a cabo en dos corridas, variando en ellas el tiempo de operación.

Extracción de la primera carga. - En ésta se sometieron a extracción 8.0 l del licor en un tiempo de 8 horas - aproximadamente manteniendo un flujo constante de 1.0 l/h. El disolvente se mantuvo también constante a un flujo de 2.5 l/h.

Extracción de la segunda carga. - En ésta se sometie -

ron a extracción 10 l. de licor los cuales se pesaron en un tiempo de 10 horas manteniendo los mismos flujos que se usaron en la primera parte.

Durante la extracción se tomaron muestras de los liqueres y refinados para verificar los resultados de saturación y consumo de ácidos, y ver también si se extraían impurezas a lo largo de la extracción. Las muestras se tomaron en el siguiente orden y nomenclatura:

DAVOS DE LA EXTRACCION

1a. Corrida

(Mezcla 7 D F - Kerosena)).) % en Vol.)

Numero	No. de Muestra	Extracto Nicotina (g/l)	Refinado (g/l)	Extracto Nicotina (g/l)	Refinado (g/l)	Acidez Libre Normal	Densidad de extracto Nuevo	Densidad de extracto Cargado
2	Tiempo tardado en establecer el equilibrio en las cacas							
3	1	106.00	0.00138	---	20.20	0.4972	---	---
4	2	113.00	0.00019	---	19.40	0.216	---	---
5	3	106.70	0.00068	---	20.60	0.178	0.8594	0.9916
6	4	130.30	0.0010	---	18.38	0.803	---	---
7	5	105.75	0.0007	---	18.41	1.109	---	---
8	6	126.75	0.0016	---	19.90	1.699	0.8676	0.9954

DATOS DE LA EXTRACCION

Pa. Corrida

(Masc. a T 3 P - Herencia a 11.) 1 en Vol.)

Tempo (h)	No. de Muestra	Extracto Rico U_3O_8 (g/l)	Refinado U_3O_8 (g/l)	Extracto Rico T (g/l)	Refinado T (g/l)	Asien Libre Normal	Densidad de extracto Nuevo	Densidad de extracto Cargado
Tiempo necesario en establecer el equilibrio en las fases								
5	1	126.40	---	---	16.30	1.929	---	---
5	2	122.30	---	---	16.10	2.21	---	---
5	3	159.60	0.0004	---	16.62	2.11	---	---
5	4	162.54	---	---	17.10	1.83	0.871	1.026
5	5	166.40	---	---	18.10	2.05	0.869	1.027
5	6	172.20	---	---	16.95	1.72	0.870	1.027
5	7	164.30	---	---	19.2	1.67	0.875	1.030
5	8	171.3	---	---	16.6	2.29	---	---

Saturación.

Por datos de literatura se ve que 266.32 g. de T B P pueden saturarse con el equivalente de U N N a 140.6 g. - de U_3O_8 .

Volumen de TBP cargado = 44.0 l.

Análisis de U_3O_8 = 143.55 g/l.

Densidad de extractos = 1.030

∴ TBP en 44 000 al. (al 33.3 %) (ρ = 1.030)

$$= \frac{44\,000 \times 1.030 \times 33.3}{100} = 15091 \text{ g.}$$

U_3O_8 si hubiera saturación de 100 % :

$$\frac{140.6}{266.32} \times 15091 = 7966.5 \text{ g.}$$

$$\text{Saturación lograda } \frac{6316.2}{7966.5} \times 100 = 79.28 \%$$

El resto a completar a 100 % será en ácido nítrico.

Las muestras se analizaron por los métodos espectrofotométricos denominados "U₄" y "V-1", los cuales son los más adecuados para este tipo de muestras. Los métodos consisten básicamente en lo siguiente.

**Extracción del uranio con acetato de etilo
seguida por colorimetría de alta precisión (Método U₄)**

Haciendo un cálculo aproximado del contenido de la muestra, se toma un volumen determinado de ésta y se pasa a un vaso de precipitado de 250 ml.; se lleva a sequedad, se recupera con HNO₃ conc., se digiere unos minutos y se lleva nuevamente a sequedad. Se ajusta la acidez al 5 N en ácido nítrico y se lleva la solución a un embudo de separación; se agrega solución saturada de nitrato de aluminio (15 + 15 ml.) a una temperatura no menor de 110°C. Se enfría, se agrega acetato de etilo (20 ml.), se agita durante un minuto, y se drena la capa acuosa a un segundo embudo de separación que contiene 10 ml. de acetato de etilo, se agita la mezcla una ó mas veces un minuto, se drena nuevamente la parte acuosa y se desecha.

Se agr gan unos 10 ml. de solución de lavados (ésta mantiene nitrato de aluminio, ácido nítrico y agua) al primer extracto de acetato de etilo, se agita la mezcla, se drena la parte acuosa en el embudo que contiene el segundo extracto de acetato de etilo y se agita éste. Se drena y se desecha la parte acuosa.

Se combinan las fracciones de acetato de etilo y se enjuaga el cubeto de separación con agua (20 ml.) drenando los lavados en el primer cubeto de separación. Se agita la mezcla, se continúa la reextracción con agua destilada recolectando las fracciones en un matraz aforado.

El reextracto se le agrega solución de hidróxido de sodio al 20 % hasta neutralizar y un exceso de 25 ml.; se agregan 2.5 ml. de agua oxigenada al 30 % y se afora a -- 250 ml.; se deja reposar para asegurar la estabilidad antes de la lectura (se deja de 1 a 2 horas). Se lee en el espectrofotómetro Beckman DU a 400 mμ.

Antes de efectuar las lecturas se deben tener preparados tipos que contienen diferentes cantidades de U_3O_8 - (50, 60 g/l. etc.). La preparación de estos tipos se hace tomando la cantidad necesaria de U_3O_8 puro y siguiendo el método anterior.

Al hacer la lectura en el espectrofotómetro Beckman se procede de la siguiente manera: con el tipo de 50 mg.- de U_3O_8 se ajusta a cero y después se hacen las lecturas de la densidad óptica de los tipos restantes.

Los valores promedio de varias determinaciones que se hicieron son los siguientes:

Tipo -	Densidad Óptica
mg. de U_3O_8 /250 ml.	
50	— 0.00
60	— 0.137

70	---	0.270
80	---	0.411

Se hace la lectura de la densidad óptica de cada uno de los problemas para efectuar los cálculos, para esto se observa en re qué tipo queda colocada la lectura del problema y se procede aplicando la siguiente fórmula:

$$x \frac{U_3 O_5}{P} = \frac{100}{P} = 10 \frac{D_2 - D_1}{D_2 - D_1} + C_1$$

Donde: P Peso de la muestra expresado en ag.

C_1 Concentración del tipo inmediato anterior.

D Densidad óptica

Indices:

x Para el problema

1 Para el tipo inmediato anterior

2 Para el tipo inmediato posterior

El factor 10 se debe a la razón de la serie escogida — para la concentración de los tipos.

Refracción colorimétrica de vanadio en concentrados por el método del peróxido. (Método "V-1")

Procedimiento.— Se pesa una muestra apropiada, que contenga 5 ag. de V_2O_5 ó más (2 g. es apropiado para concentrados cercanos a la especificación límite). Se agrega ácido nítrico (10 ml.) y se calienta hasta disolver, se enfría ligeramente y se agrega ácido perclórico (aprox. 20 ml.) y se calienta hasta desmenuamiento de abundantes humos. Se filtra inmediatamente a través de un papel filtro Whatman No. 41 y se recibe el filtrado en un matraz volumétrico de 100 ml. Se lava el residuo con agua caliente. Se enfría -

la solución hasta la temperatura ambiente, se diluye al volumen y se mezcla. Se miden en pipeta 50 ml. de la solución a un segundo matras de 100 ml., dejando los 50 ml. restantes en el primer matras para que sirva como testigo. Agregar 5 ml. de H_2O_2 al 3 % al segundo matras únicamente, agregar 10 ml. de ácido fluorhídrico diluido a ambas soluciones y diluir a 100 ml. con agua destilada. Mezclar bien y medir la densidad óptica del color del peróxido desarrollado contra la muestra no desarrollada en un espectrofotómetro Beckman B a 510 mμ en celdas Pyrex de 1 cm. Se registra la densidad óptica y se determinan los mg. de V_2O_5 por 100 ml. en la gráfica de calibración (# 4).

Si se trata de soluciones, se toma la alícuota correspondiente, se evapora a sequedad y se sigue el procedimiento normal.

método V-I

colimador 03

espectrofotômetro Beckman DU

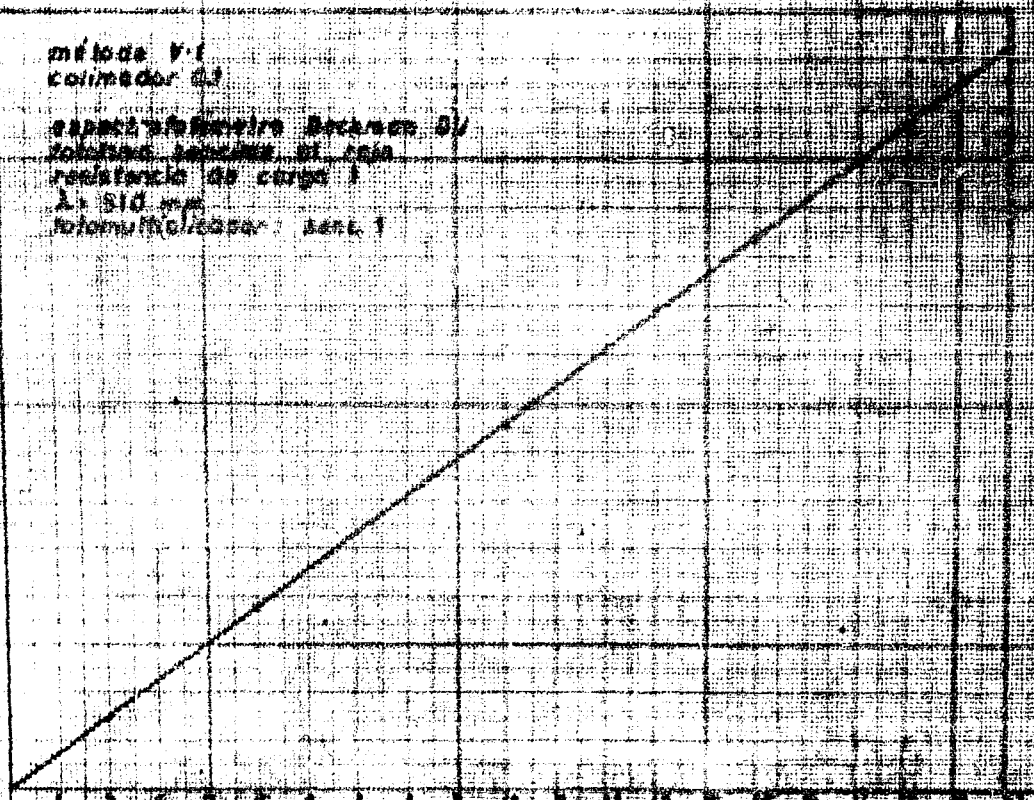
solução tampão de pH 7.0

resistência do corpo 1

λ : 510 nm

fotomultiplicador: canal 1

densidade óptica



mg de V/100 ml

Balance de U_3O_8 en la extracción:

Entraron a extracción 18.0 l. de licor cuyo contenido en U_3O_8 fué de 351.2 g/l.

∴ U_3O_8 total en licores a extracción = 6321.6 g.

Después de efectuar la extracción se obtuvo un volumen de T E P cargado de 44.0 l. cuyo análisis dió el siguiente resultado:

U_3O_8 = 145.55 g/l.

∴ se tiene que U_3O_8 en extractos = 6316.2 g.

U_3O_8 en refinados:

Parte a) volumen = 6.0 l U_3O_8 = 1.015 mg/l

Parte b) volumen = 9.0 l U_3O_8 = 1.74 mg/l

U_3O_8 en a = 0.00609 g.

U_3O_8 en b = 0.01566 g.

Sumando:

U_3O_8 en extractos = 6316.22 g.

" " refinado a = 0.006 g.

" " " b = $\frac{0.015}{6316.221}$ g.

Eficiencia de extracción = $\frac{6316.22}{6321.6} \times 100 = 99.91 \%$

Los extractos se sometieron a lavado con agua destilada y de aquí pasaron a reextracción, la cual se hizo en forma intermitente a una temperatura de 55°C en la mescla, usando una relación de fases de 1.5 - 1 orgánica-acuosa en cinco contactos por etapa. Se obtuvo un volumen final de -

reextractos de 106.0 l.

El volumen de agua de lavado de la capa orgánica fué de 3.9 l. cuyo contenido de U_3O_8 fué de 25.14 g/l.

U_3O_8 en lavado = 98.03 g.

Precipitación de los reextractos.-

Los reextractos se vaciaron a un tanque de acero inoxidable provisto de agitador y se precipitaron con 9.0 l. de NH_4OH de 38.6 % a una temperatura de 80°C y hasta un pH de 8.5 .

El precipitado obtenido de diuranato de sodio se decantó y se filtró, lavando éste con agua que contenía amoníaco y después con agua destilada. El peso del producto húmedo fué de 9.547 K. con un contenido de humedad de 31.0 %. El peso del producto seco será de 6.587 K.

Se tomó una muestra del diuranato y se analizó el contenido de U_3O_8 lo que dió el siguiente resultado:

U_3O_8 = 80.93 %

Tratamiento del T B F residual.

Para regenerar éste se puso en contacto con una solución de Na_2CO_3 al 5 %, con este tratamiento se eliminan los productos de degradación del T B F, así como el uranio que haya quedado.

Los lavados obtenidos (14 l.) se precipitaron con $NaOH$ al 40 % obteniéndose un precipitado de diuranato de sodio el cual se filtró y se secó, obteniéndose un peso -

de 115 g. con un contenido de 69.72 % de U_3O_8 . El licor - agotado quedó exento de uranio.

El T B P después del lavado con Na_2CO_3 , se lavó con una solución diluida de HNO_3 con objeto de eliminar la alcalinidad residual y de esta manera quedó listo para volver a usar.

Balance total del proceso.

U_3O_8 que entra en licores	- 6321.60 g.
U_3O_8 obtenido como producto	- 5330.00 g.
U_3O_8 recuperado con $NaOH$	- 60.17 g.
U_3O_8 en lavado de extractos	- 98.05 g.
U_3O_8 en refinados	- 0.02 g.
Total	5308.84 g.

Eficiencia total del proceso: $\frac{5330.0}{6321.6} \times 100 = 84.3 \%$

Pureza del producto.

Con objeto de verificar la pureza del producto se tomó una muestra y se mandó analizar; el análisis espectro - gráfico dió el siguiente resultado:

Elementos principales	----- U
En menor cantidad	----- No se encontró nada
Traces	----- No se encontró nada

VI.- CONCLUSIONES

La disolución del concentrado mejora notablemente cuando se mantiene una agitación adecuada, ya que mientras haya sedimentos en el digestor éstos no reaccionarán convenientemente, ocasionando pérdidas de uranio, que se queda en el residuo, y por consiguiente bajas eficiencias en disolución.

En lo que respecta a temperatura de operación, ésta dependerá del tipo de concentrado que se trabaje, pero puede afirmarse que la mejor disolución se logra entre 30 y 60°C.

En la extracción, la concentración escogida del T B P resultó conveniente ya que se logró una buena saturación, no se observaron emulsiones persistentes, ni hubo extracción de impurezas.

Un factor muy importante que hay que considerar, cuando se trabaja con equipo agitador-asentador, es la agitación en el mezclador, ya que una agitación excesiva causa la formación de emulsiones las cuales son difíciles de romper y éstas causan trastornos en las corrientes ya que habrá que disminuir los flujos para poder romperlas. En el caso que se trata, el problema de las emulsiones se resolvió usando motores de velocidad variable.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1) Actas de la conferencia internacional sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos.
Tecnología de la producción de los materiales nucleares
Naciones Unidas.
Ginebra 9. (1956)
- 2) Actas de la segunda conferencia internacional de las Naciones Unidas sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos.
Naciones Unidas
Ginebra 2. (1956)
- 3) CLEGG G. J. and D. D. FOLEY
Uranium ore processing
Addison - Wesley Publishing Company, Inc.
Massachusetts, U.S.A. (1958)
- 4) CONNICK E. R. and J. J. HUGES
The participation of orbitals in bonding uranium and the transuranium elements.
J. Am. Chem. Soc. (1952)
- 5) GOLDSCHMIDT Ann 301 (1898)
- 6) HARRINGTON C. and A. HURNLEE
Uranium production technology.
D. Van Nostrand Company Inc.
New Jersey (1959)

7) LEGLAS J. C.

Manual of analytical methods for the uranium concentrating plant.

The queen's printer and controller of stationary.

Ottawa, Canada. (1959)

8) KATZ J. J. and E. MARINOVICH

The chemistry of uranium

Dover publications Inc.

New York (1951)

9) LOPEZ T. J.

Purificación de uranato de sodio con fosfato de tributilo.

Comisión Nacional de Energía Nuclear

México, D. F. (1961)

10) RIDGAL E. E.

The reduction of uranium oxide

J. Soc. Chem. Ind. (1914)

11) TRKYBAL M. E.

Liquid Extraction

McGraw-Hill Book Company Inc.

New York (1951)