

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS SECCIÓN DE QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Separación de uranio, plutonio y productos de fisión en
medio nítrico, mediante el empleo de cambiadores de ion
inorgánicos sintéticos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Margarita Rodríguez Parra

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472488

71
66.0
203

SEPARACION DE URANIO, PLUTONIO Y PRODUCTOS DE
FISION EN MEDIO NITRICO, MEDIANTE EL EMPLEO
DE CAMBIADORES DE ION INORGANICOS SINTETICOS.

34074
(36248522

TESIS
para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
presentada por

MARGARITA RODRIGUEZ PARRA

Madrid, abril de 1.970

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro34074.....

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios de la Sección de Combustibles Irrradiados de la Junta de Energía Nuclear.

La autora desea agradecer a la Dirección de la Junta de Energía Nuclear, las facilidades y ayudas recibidas a lo largo de dicho trabajo.

Asimismo desea expresar su agradecimiento al Prof. Dr. D. BALDOMERO LOPEZ PEREZ y al Dr. D. ARMANDO URIARTE HUEDA, directores de esta tesis, que con su continua orientación profesional y estímulo han contribuido eficazmente a la consecución de la misma.

Agradece también la colaboración de todos los componentes de la Sección de Combustibles Irrradiados, en especial al Laboratorio Analítico, que con sus consejos y apoyo han hecho posible la presentación de este trabajo.

I N D I C E

	<u>Página</u>
<u>CAPITULO I</u> - INTRODUCCION	7
1.1. OBJETO DEL TRABAJO	8
1.2. EL CAMBIO DE ION: ANTECEDENTES DE SU APLICACION A LA SEPARACION DE URANIO, PLUTONIO Y PRODUCTOS DE FISION	9
CAPITULO II - PRODUCTOS Y APARATOS UTILIZADOS ..	26
2.1. PRODUCTOS Y REACTIVOS	27
2.1.1. Cambiadores	27
2.2. APARATOS	35
2.3. TECNICAS EXPERIMENTALES	37
2.3.1. Determinación de los coeficientes de reparto por el método estático	37
2.3.2. Ensayos en columna	38
CAPITULO III - METODOS DE ANALISIS	41
3.1. Determinación de las propiedades de los cambiadores	42
3.2. Análisis de ácido nítrico y acidez libre en disoluciones de nitrato de uranilo y activos	47
3.2.1. Determinación de ácido nítrico en disoluciones puras	47

3.2.2.	Determinación de ácido nítrico en disoluciones de nitrato de uranilo	48
3.2.3.	Determinación de acidez libre en disoluciones radiactivas	49
3.3.	ANALISIS DE URANIO	50
3.3.1.	Método espectrofotométrico para la determinación cuantitativa de uranio como complejo peroxicarbonato	50
3.3.2.	Método volumétrico de oxidación-reducción para la determinación cuantitativa de uranio	54
3.3.3.	Método espectrofotométrico para la determinación cuantitativa de uranio con dibenzoilmetano en presencia de complexona III	56
3.4.	METODO ESPECTROMETRICO PARA LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE EMISORES	59
3.5.	ANALISIS DE ALUMINIO	67
3.6.	ANALISIS DE PLUTONIO	68
3.6.1.	Espectrometría alfa por contaje directo para soluciones acuosas	69
3.6.2.	Espectrometría alfa con TTA en xileno para soluciones acuosas	70
<u>CAPITULO IV</u>	- EQUILIBRIOS DE CAMBIO DE ION EN SISTEMAS FORMADOS POR CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-ION PROBLEMA	72
4.1.	GENERALIDADES	73
4.1.1.	Introducción	73
4.1.2.	Experiencias previas	75
4.1.3.	Conclusiones	76

4.2.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO	78
4.2.1.	Gel de Sílice-Acido nítrico	79
4.2.1.1.	Introducción	79
4.2.1.2.	Condiciones de operación	79
4.2.1.3.	Variables estudiadas	80
4.2.2.	Unfired Vycor Glass-Acido nítrico	85
4.2.2.1.	Introducción y consideraciones gene- rales	85
4.2.2.2.	Condiciones de operación	87
4.2.2.3.	Variables estudiadas	87
4.2.3.	Discusión de los resultados	89
4.3.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-URANIO	90
4.3.1.	Gel de Sílice-Acido nítrico-Uranio	91
4.3.1.1.	Introducción	91
4.3.1.2.	Condiciones de operación	91
4.3.1.3.	Variables estudiadas	92
4.3.2.	Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Uranio	94
4.3.2.1.	Introducción	94
4.3.2.2.	Condiciones de operación	96
4.3.2.3.	Variables estudiadas	96
4.3.3.	Discusión de los resultados	100
4.4.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-CESIO	102
4.4.1.	Gel de Sílice-Acido nítrico-Cesio	102
4.4.1.1.	Introducción	102
4.4.1.2.	Condiciones de operación	103
4.4.1.3.	Variables estudiadas	103
4.4.2.	Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Cesio	110
4.4.2.1.	Introducción	110
4.4.2.2.	Condiciones de operación	110
4.4.2.3.	Variables estudiadas	110
4.4.3.	Discusión de los resultados	115

4.5.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-PLUTONIO	116
4.5.1.	Gel de Sílice-Acido nítrico-Plutonio	117
4.5.1.1.	Introducción	117
4.5.1.2.	Condiciones de operación	118
4.5.1.3.	Variables estudiadas	119
4.5.2.	Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Plutonio	131
4.5.2.1.	Introducción	131
4.5.2.2.	Condiciones de operación	132
4.5.2.3.	Variables estudiadas	132
4.5.3.	Discusión de los resultados	134
4.6.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-ESTRONCIO	135
4.6.1.	Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Estroncio	136
4.6.1.1.	Introducción	136
4.6.1.2.	Condiciones de operación	136
4.6.1.3.	Variables estudiadas	136
4.6.2.	Discusión de los resultados	141
4.7.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-CERIO	141
4.7.1.	Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Cerio	142
4.7.1.1.	Introducción	142
4.7.1.2.	Condiciones de operación	142
4.7.1.3.	Variables estudiadas	142
4.7.2.	Discusión de los resultados	146
4.8.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-CIRCONIO-NIOBIO. 148	
4.8.1.	Gel de Sílice-Acido nítrico-Circonio-Niobio ...	148
4.8.1.1.	Introducción	148
4.8.1.2.	Condiciones de operación	149
4.8.1.3.	Variables estudiadas	149
4.8.2.	Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Circonio-Niobio	157
4.8.2.1.	Introducción	157
4.8.2.2.	Condiciones de operación	157
4.8.2.3.	Variables estudiadas	159

4.8.3.	Discusión de los resultados	161
4.9.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-RUTENIO	162
4.9.1.	Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass-Acido ní- trico-Rutenio	162
4.9.1.1.	Introducción	162
4.9.1.2.	Condiciones de operación	163
4.9.1.3.	Variables estudiadas	163
4.9.2.	Discusión de los resultados	165
4.10.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-ALUMINIO	168
4.10.1.	Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Aluminio	169
4.10.1.1.	Introducción	169
4.10.1.2.	Condiciones de operación	169
4.10.1.3.	Variables estudiadas	169
4.10.2.	Discusión de los resultados	170
4.11.	SISTEMA CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-NIOBIO	174
4.11.1.	Gel de Sílice-Acido nítrico-Niobio	174
4.11.1.1.	Introducción	174
4.11.1.2.	Condiciones de operación	175
4.11.1.3.	Variables estudiadas	175
4.11.2.	Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Niobio	179
4.11.2.1.	Introducción	179
4.11.2.2.	Condiciones de operación	179
4.11.2.3.	Variables estudiadas	182
4.11.3.	Discusión de los resultados	183
 <u>CAPITULO V</u> - ENSAYOS EN COLUMNA EN SISTEMAS FORMA- DOS POR CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-ION PROBLEMA		
5.1.	INTRODUCCION	185
5.2.	SISTEMA ACIDO NITRICO-URANIO-RUTENIO-CAMBIADOR .	187
5.3.	SISTEMA ACIDO NITRICO-URANIO-NIOBIO-CAMBIADOR ..	187

5.4. SISTEMA ACIDO NITRICO-URANIO-CIRCONIO-NIOBIO-
CAMBIADOR 189

5.5. SISTEMA ACIDO NITRICO-PLUTONIO-CAMBIADOR 190

5.5.1. Ensayos a 5 minutos de tiempo de contacto 190

5.5.2. Ensayos a 20 minutos de tiempo de contacto 191

5.5.3. Ensayos a 40 minutos de tiempo de contacto 192

5.5.4. Ensayos a 50 °C de temperatura 193

5.6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS 194

CAPITULO VI - CONCLUSIONES 196

BIBLIOGRAFIA 202

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

1. INTRODUCCION.

1.1. Objeto del trabajo.

El tratamiento de los combustibles irradiados es una etapa necesaria para cerrar el ciclo del combustible de un reactor nuclear.

Este tratamiento consiste esencialmente en aislar el uranio no fisionado de los demás elementos radiactivos que se han producido en el reactor y que impiden su manejo directo en la reelaboración del nuevo combustible nuclear y en la posible recuperación del plutonio formado.

Hasta el momento el método más utilizado para esta separación de los productos de fisión radiactivos del uranio y plutonio ha consistido en dos o tres ciclos de extracción líquido-líquido con disolventes orgánicos y en un tercer ciclo de purificación final para uranio y para plutonio mediante extracción o cambio de ión.

La mayor dificultad que presenta la extracción líquido-líquido es la degradación del disolvente orgánico debida a la radiación ionizante de las sustancias puestas en contacto con él, este mismo inconveniente lo presentan a su vez las resinas orgánicas cambiadoras de ión.

En este trabajo se ha querido tratar de buscar un nuevo procedimiento para el reproceso de los combustibles irradiados, separándose del método clásico y basándose en las

nuevas técnicas del cambio de ión. Para ello se han desechado las resinas orgánicas y se han utilizado cambiadores de ión inorgánicos sintéticos, que poseen una mayor estabilidad térmica, química y radioquímica.

Asimismo se ha querido contribuir al estudio de los coeficientes de reparto de uranio, plutonio y de los principales productos de fisión en estos tipos de cambiadores inorgánicos de base silícea, y la influencia que sobre dichos coeficientes tienen variables tales como la temperatura y las concentraciones de ácido nítrico y del ión problema, objeto de estudio en cada uno de los casos.

1.2. El cambio de ión: Antecedentes de su aplicación a la separación de uranio, plutonio y productos de fisión.

El cambio de ión como tal es una verdadera reacción química, a la cual pueden aplicarse las leyes de la cinética. Cuando se usan en especial cambiadores de ión inorgánicos naturales, el proceso de cambio de ión puede ir acompañado de adsorción.

En algunos casos es difícil distinguir entre cambio de ión propiamente dicho y adsorción, siendo criterios de caracterización la estequiometría del proceso y el calor de reacción fundamentalmente.

En nuestro caso se utilizará un concepto amplio que abarca todo proceso de fijación en el cambiador.

Los primeros materiales que se usaron en el campo del intercambio iónico fueron productos inorgánicos naturales,

arcillas y zeolitas, constituidos por una matriz reticular de SiO_2 a la que están unidos los iones responsables del cambio o grupos funcionales.

Más tarde, en 1.935 Adams y Holmes (1) observaron que ciertas resinas orgánicas sintéticas eran capaces de intercambiar iones. Dichas resinas están formadas por cadenas de hidrocarburos constituyendo la matriz reticular y unidos a las cadenas grupos funcionales aniónicos como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ o catiónicos como $-\text{NH}_3^+$, NH_2^+ , N^+ , S^+ , capaces de intercambiar iones. Las síntesis de resinas orgánicas han hecho posible variar las propiedades de los cambiadores de una manera sistemática, contribuyendo a difundir su utilización en muchos procesos de separación y recuperación.

Para los propósitos de separación y purificación de uranio, plutonio y productos de fisión, los primeros materiales empleados fueron resinas sintéticas catiónicas, combinándose luego para el mismo proceso, resinas catiónicas y aniónicas y usándose más tarde resinas aniónicas solamente.

En los laboratorios de Oak Ridge (2), se usó inicialmente la resina catiónica Dowex para separar plutonio de uranio y de circonio-niobio en las disoluciones procedentes de la etapa de extracción con disolventes, clásica en un proceso Purex (3). El plutonio, en estas condiciones se encuentra en un estado de valencia Pu^{3+} , en este caso existe la desventaja de la presencia de hierro en gran cantidad procedente del sulfamato ferroso utilizado para reducir el plutonio a la citada valencia y poderlo así separar del ura-

nio de extracción.

Un diagrama de flujo más completo se presenta en el trabajo de Prévot y Regnaut (4) en el que se combinan el empleo de resinas catiónicas y aniónicas. Las primeras permiten una buena descontaminación y concentración. Sin embargo la purificación tiene que hacerse sobre resina aniónica. Ellos proponen un sistema de una columna catiónica y dos aniónicas, en la que la primera columna permite:

- a) Eliminar los iones sulfamato.
- b) Eliminar la mayor parte del circonio.
- c) Cambiar el medio de nítrico a clorhídrico en la elución.

En el paso por la primera columna aniónica el plutonio sigue en la valencia Pu^{3+} y se consigue la separación del hierro y el uranio al fijarse éstos en la resina. Se oxida entonces el Pu^{3+} a Pu^{4+} y se pasa por la segunda columna aniónica en la que se fija el plutonio, pasando en la disolución el circonio que quedaba. Se obtiene, por lo tanto, con este segundo paso:

- a) Una nueva descontaminación.
- b) Concentrar el plutonio.
- c) Un medio apto (0,7 N) para precipitar el oxalato de plutonio.

Los primeros trabajos sobre equilibrios de fijación de plutonio en resinas aniónicas se iniciaron en Chalk River, (Ontario) y datan de 1.953. Durham y Mills (5), demostraron que el Pu^{4+} puede ser fijado en medio fuertemente nítrico como complejo aniónico $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^-$, sobre resina de tipo

fuertemente básica.

Más tarde, en 1.955, Aikin (6) y Campbell (7) proponen el empleo de dos columnas aniónicas, para una disolución con una relación U:Pu de 1.500:1. La disolución de alimentación se ajusta a 7,5 M HNO₃ y el eluyente utilizado en ambas columnas es nitrato de hidroxilamina. La fijación de plutonio obtenida es buena y las pérdidas menores de 0,1 %.

En Hanford, debido a los problemas que presentaba el uso de resinas catiónicas, reducción incompleta del Pu⁴⁺ u oxidación del Pu³⁺ en la alimentación, baja descontaminación de impurezas iónicas y de productos de fisión, y producción de gases en la elución principalmente, se decidieron hacia 1.959 a emplear el cambio aniónico para separar y purificar el plutonio. Ryan y Wheelwright (8), (9) hicieron un estudio a fondo de las mejores condiciones de temperatura, concentración de uranio y plutonio, velocidad de paso, tipo de resina, influencia de otros iones, etc. El mecanismo está de acuerdo con el de los demás investigadores, el complejo que se fija en la resina es Pu(NO₃)₆⁻ y el medio idóneo para que esta fijación ocurra ~ 7,5 M HNO₃ y 60°C de temperatura.

Asimismo, ha sido empleado en Mol (Bélgica) (10) el cambio aniónico para la purificación de plutonio. La resina utilizada ha sido Permutit SK y el medio 8 y 10 M HNO₃. Los factores de descontaminación que han obtenido han sido 10³ y 10⁴ para uranio y circonio respectivamente.

Como datos finales (11) se da un cuadro comparativo de ambos procesos aniónico y catiónico con las ventajas y des-

COMPARACION DE LOS PROCESOS DE CAMBIO CATIONICO Y ANIONICO

	Cambio catiónico	Cambio aniónico
Ajuste de la alimentación	Complejo	Sencillo
Pérdidas residuos	Bajo	Moderado
Descontaminación y purificación	Moderada	Alta
Estabilidad Química	Inestable	Estable
Acidez del producto	Alta	Baja
Concentración del producto	Alta	Moderada
Temperatura del proceso	Baja	Elevada

ventajas que ambos presentan en el campo de separación y purificación de los combustibles irradiados.

Como ya se ha señalado las resinas orgánicas tienen el inconveniente de su inestabilidad frente a la temperatura y, lo que es más esencial, tampoco son muy resistentes a la acción de las radiaciones ionizantes. Si se exponen durante un cierto tiempo a grandes dosis de radiación pueden producirse cambios apreciables en la capacidad y selectividad, debido a la hidrólisis de los grupos funcionales y a roturas en las cadenas hidrocarbonadas.

Debido a ello, en los últimos tiempos, los investigadores volvieron a la utilización de cambiadores inorgánicos, naturales y sintéticos. De los naturales los más conocidos, las zeolitas, tienen la desventaja de su inestabilidad en disoluciones medianamente ácidas.

Dado que, en general, la disolución de los combustibles irradiados se efectúa en medio ácido, hemos creído conveniente desechar este tipo de materiales.

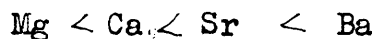
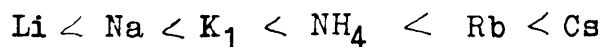
Por otro lado, en este trabajo se ha considerado la necesidad de utilizar cambiadores sintéticos por razones de poder mantener en iguales condiciones a lo largo de todos los ensayos, las propiedades químicas, mecánicas e hidráulicas.

A continuación se hace un breve resumen del empleo de cambiadores inorgánicos en este campo de la química.

Amphlett y colaboradores (12) han hecho un estudio con fosfato de circonio como cambiador fijando diversos cationes, entre ellos principalmente alcalinos y alcalino-térreos; han

visto que la temperatura de secado del material influye muy poco entre 30 y 300°C, pero a partir de los 300 °C hay una disminución progresiva de los grupos ácidos más débiles que no se recupera al meterlo en agua, disminuyendo por lo tanto su capacidad en la región de pH medios.

A la carga de cationes alcalinos acompaña una disminución en el pH debido a la liberación de iones H^+ . La cantidad de cationes cambiada en el equilibrio es función del peso de sólido usado e independiente del tamaño de partícula; todo esto señala, según Amphlett, un mecanismo de cambio iónico. Han considerado el material análogo a las resinas orgánicas con unidades de cadena $-Zr-O-Zr-$. Han hallado asimismo los coeficientes de reparto, K_D , para un cierto número de iones en solución neutra, con el cambiador en la forma hidrógeno empleando una relación líquido/sólido de 100 ml/gr., y han visto que como en el caso de las resinas K_D aumenta al disminuir la concentración, mientras que la afinidad para las series de metales alcalinos y alcalino-térreos es como sigue:



En solución alcalina los valores de K_D aumentan considerablemente; la fijación de NH_4^+ se reduce debido a la debilidad de la base NH_4OH , tanto en solución alcalina como en neutra; por lo tanto aunque todos los metales alcalinos puedan ser fácilmente eluidos con soluciones de amonio de una columna en forma ácido, es muy difícil separar el ión sodio con solución de amonio, estando la columna en medio alcalino.

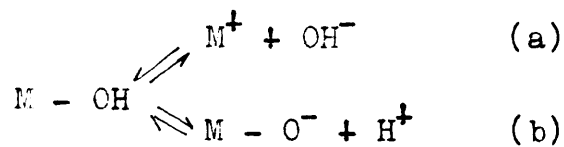
Los estudios de equilibrio (13) hechos con los sistemas Cs^+/Rb^+ y Cs^+/K^+ muestran que las isoterms son rectilíneas, mientras que en los sistemas Cs^+/H^+ ó Rb^+/H^+ son curvas en forma de S. Este comportamiento lo atribuyen al factor estérico que puede surgir cuando los iones que se cambian difieren apreciablemente en el tamaño.

Estos mismos sistemas han sido estudiados a 25 y 45°C por Harkin, Nancollas y colaboradores (14), las isoterms tenían la misma forma sigmoïdal, siendo el cambio reversible ya que las curvas podían superponerse; para que la hidrólisis del fosfato de circonio fuese despreciable han trabajado con soluciones a pH 3.

También Amphlett y colaboradores (15) han estudiado el comportamiento de los óxidos de circonio, torio y titanio, que actúan como cambiadores aniónicos en solución ácida y neutra, y como cambiadores catiónicos en solución alcalina; el pH de cambio de catiónico a aniónico depende del mismo óxido y de la naturaleza del ión a cambiar.

Estos óxidos son cambiadores monofuncionales con apreciables velocidades de cambio. Debido a la naturaleza débilmente básica, los iones fijados pueden separarse fácilmente incluso por tratamiento con agua.

El carácter anfótero de estos óxidos se debe a que la ionización de un material en el que un grupo OH^- está unido a un átomo de un metal puede tener lugar de dos maneras distintas:



El caso (a) está favorecido a bajos pH, mientras que el (b) se ve favorecido a pH más altos, por ésto dichos óxidos pueden actuar en ambos sentidos.

Krauss, Phillips y colaboradores (16) han estudiado el comportamiento de los óxidos hidratados, entre ellos el óxido de circonio, que como ya se ha señalado actua como cambiador aniónico en medio ácido, caso de adsorción de haluros, sulfatos, fosfatos, etc., o bien como cambiador catiónico en medio básico en la separación de metales alcalinos de tierras raras, por ejemplo Cs^+ , Ba^{2+} y Eu^{3+} .

Asimismo han investigado (17), (18) sobre la estabilidad de los óxidos de torio, estaño y bismuto, este último lo emplean para la separación de cloruros, pero debido a que se dispersa bastante en disoluciones de baja concentración, su utilización en columna es dificultosa, por lo que han tratado de mezclarlo con otros materiales de mayor resistencia mecánica.

En diferentes ensayos, han comprobado las excelentes condiciones de cambio de sales insolubles tales como fosfato, tungstano, molibdato y arseniato de circonio, siendo todas ellas estables en medio ácido y básico; su principal empleo ha sido en la separación de metales alcalinos y alcalinotérreos.

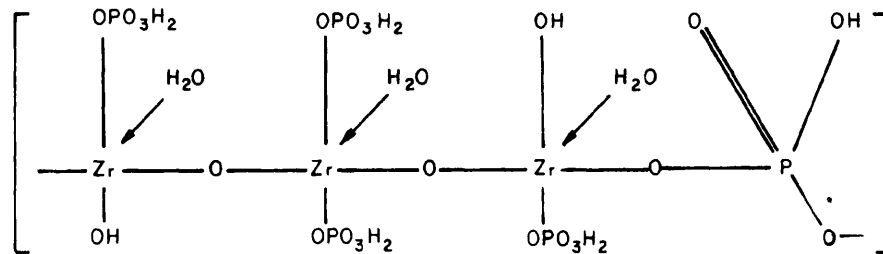
Para la separación (19) de Cu(II), Hg(II) y Ag(I), han empleado algunos sulfuros, como sulfuro de cadmio, pero su estabilidad es menor que la de los demás materiales antes citados.

Baetslé y Pelsmaekers (20) han estudiado la estructura del fosfato de circonio, encontrando que al ir aumentando la relación P/Zr en las sustancias reaccionantes, aumenta esta relación en la misma proporción en el precipitado que se forma hasta llegar a un valor de 5/3, en que la relación P/Zr en el precipitado permanece prácticamente constante como si el producto se hubiese llegado a saturar de grupos fosfato, no logrando alcanzar la relación estequiométrica, propuesta por Brumenthal (21). Sin embargo Vesely (22) indica que si el producto formado al precipitar la sal de circonio con el ácido fosfórico y con relación P/Zr = 1,86, se calienta a 60°C con ácido fosfórico al 20 %, y se lava más tarde con agua para eliminar el exceso de fosfatos, sí se logra alcanzar la relación P/Zr = 2.

A diferencia de Amphlett (12) y de acuerdo con otros investigadores (23) (24), consideran que el fosfato de circonio es un cambiador monofuncional, por lo que deducen que en disolución ácida, solo un ión hidrógeno de los grupos H_2PO_4^- puede cambiarse y que los grupos hidróxido de la matriz de óxido de circonio hidratado juegan un papel más importante en las fracciones pobres en fosfato.

Por medidas de densidad han hallado el peso molecular de una unidad de cadena, resultando igual a 878, y por inves

tigaciones con rayos X han llegado a la deducción de una posible estructura:



De acuerdo con ella, la capacidad total de cambio teórica, si solo cambiasen un H^+ los cuatro grupos fosfato, sería $4/878 = 4,56$ meq/gr., y $6/878 = 6,84$ meq/gr. si interviniesen también en el cambio los 2 H^+ de los grupos hidroxilo. Experimentalmente han encontrado en las fracciones más ricas en fosfatos que la capacidad es $4,3 \pm 0,1$ meq/gr., lo que confirma su suposición de que sólo intervienen en el cambio los grupos fosfato.

En un trabajo posterior (25) Baetslé y Huys han estudiado el comportamiento de los sistemas $^{134}\text{Cs}-H^+$, $^{96}\text{Rb}-H^+$, $^{89}\text{Sr}-H^+$, $^{152}\text{Eu}-H^+$, $^{134}\text{Cs}-\text{NH}_4^+$, $^{89}\text{Sr}-\text{NH}_4^+$ y $^{89}\text{Sr}-\text{Na}^+$ con fosfato de circonio en forma H^+ , pudiendo apreciar que el cesio tiene una selectividad muy superior con respecto a los otros iones estudiados, sin embargo no ocurre lo mismo cuando el cambiador está en la forma Na^+ o NH_4^+ , siendo entonces el estroncio más fuertemente retenido. Este distinto comportamiento del estroncio es debido según Baetslé y Huys, a que en medio ácido el Sr es bivalente y en medio neutro está como SrOH^+ , por lo tanto es lógico que su fijación varíe según el medio en que tenga lugar.

De todo ésto se deduce que en medio fuertemente ácido, al haber gran diferencia de afinidad entre cationes próximos (del mismo grupo), pueden esperarse separaciones entre ellos, lo que no es posible con las resinas orgánicas.

Debido a la fuerte retención del cesio sobre el fosfato de circonio, se podía preveer la dificultad de su elución en trabajos en columna. Baetslé (26) estudiando la influencia de la temperatura sobre el sistema Cs-H^+ y otros, ha visto la influencia que tiene dicha variable. Aumentando la temperatura la elución, tanto de cesio como de rubidio es mucho más fácil.

Según los datos dados por Vasely (27), los coeficientes de reparto son más altos para el cambiador secado a menor temperatura y con una más alta relación P/Zr , también son mayores para los cationes polivalentes, exceptuando para cesio, que alcanza valores bastante altos.

Clearfield (28) ha preparado un precipitado de fosfato de circonio enteramente cristalino, en el que el cesio no es capaz de fijarse; en dicho producto la relación P/Zr para diferentes muestras preparadas en distintas condiciones es aproximadamente igual a 2 en todas ellas. El precipitado cristalino de fosfato de circonio está formado por capas constituidas de la siguiente manera: cada átomo de circonio está unido a tres átomos de oxígeno de grupos fosfato, estando a su vez cada grupo fosfato enlazado a tres diferentes átomos de circonio a través del oxígeno, formando una estructura laminar, el oxígeno que queda (de cada grupo PO_4^{\equiv}) se une con átomos de hidrógeno.

La mitad de los grupos P-OH forman puentes de hidrógeno con el cuarto átomo de oxígeno de la capa adyacente y la otra mitad lo hace con moléculas de agua. El cambio iónico se produce al cambiarse estos átomos de hidrógeno, que están entre las capas, por otros cationes, Clearfield explica la afinidad nula del cesio, debido a que por su mayor tamaño no puede entrar sin producir la separación de las capas.

Para la separación del uranio de algunos productos de fisión de vida larga, Gal (29) ha usado fosfato de circonio y fosfato de titanio, comprobando que las capacidades han sido más altas para el primero de los cambiadores. Para valores de pH superiores a la unidad, ambos cambiadores fijan cuantitativamente el ión uranilo, el rutenio y circonio pueden no fijarse enteramente dependiendo de la forma en que los dos iones están en la disolución.

Como eluyentes ha empleado fosfato de n-tributilo (TBP) para uranio, cloruro amónico para cesio y ácido clorhídrico de distintas concentraciones para los demás cationes.

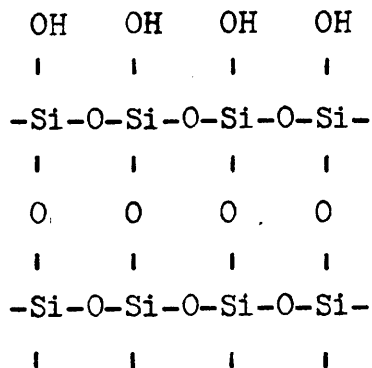
En un trabajo posterior (30) Gal y Ruvarac han determinado los coeficientes de reparto de UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} , Fe^{3+} , $^{137}Cs^+$, $^{90}Sr^{2+}$, $^{95}Zr^{4+}$, $^{95}Nb^{5+}$, ^{106}Ru y $^{144}Ce^{3+}$, en el sistema fosfato de circonio-solución acuosa de ácido nítrico. Los datos experimentales por ellos obtenidos, confirman que el UO_2^{2+} puede separarse del Pu^{4+} . De los productos de fisión, el ^{90}Sr , ^{106}Ru y ^{144}Ce siguen a la fracción del uranio, mientras que el ^{137}Cs , $^{95}Zr + ^{95}Nb$ acompaña al Pu^{4+} .

Consideran que el cambiador se comporta como monofuncional hasta $\text{pH} = 5$. La adsorción de los distintos cationes está influida fuertemente por la acidez de la solución acuosa empleada, excepto para el circonio y niobio.

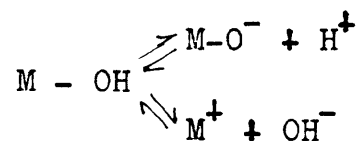
Hasta ahora se ha visto que el cambiador inorgánico más utilizado en este campo ha sido el fosfato de circonio, sin embargo el desarrollo de la Química Nuclear por un lado y el conocimiento de la técnica de cambio iónico por otro, han hecho que se siga profundizando en el estudio de los cambiadores inorgánicos, encontrándose nuevos productos para poder aislar uranio, plutonio y productos de fisión.

Ahrland y colaboradores (31) han empleado Gel de Sílice que actúa como cambiador de tipo débilmente ácido.

La estructura del Gel de Sílice (32) es semejante a la de los óxidos hidratados y consiste en una red de tetraedros SiO_4 en la que algunos átomos de oxígeno, forman puentes entre dos átomos de silicio y el resto está libre para unirse a los iones presentes en la disolución, al precipitar el gel según se indica a continuación:

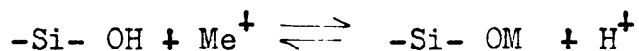


Las dos posibles formas de reacción de estos óxidos son:



En el primer caso el material será un cambiador catiónico y en el segundo caso será aniónico. El que la reacción transcurra en un sentido o en otro dependerá de varios factores: el pH del medio, la basicidad de M y la afinidad relativa de los distintos iones a cambiar.

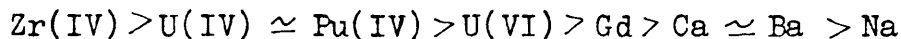
En el caso de una reacción de cambio con un catión monovalente el equilibrio, para el que es válida la ley de acción de masas, puede esquematizarse:



Es interesante hacer notar que cuando empleaban distintos geles de sílice sin ningún tratamiento previo, la fijación de un determinado catión no era igual en todos los casos, mientras que si anteriormente se las trataba con ácido los resultados eran idénticos cualquiera que fuese el gel de sílice empleado. Al fijar iones metálicos sobre el gel en forma H^+ , la cantidad de iones H^+ que deja libre equivale a la cantidad de ión metálico retenido.

Han hallado los coeficientes de reparto para los siguientes iones: Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , UO_2^{2+} , Gd^{3+} , Zr(IV) + Nb , U(IV) y Pu(IV) y han visto que dependen fuertemente del pH de la di-

solución. La curva del U_2^{2+} no se comporta como las de los demás cationes bivalentes, sino como aquéllos con carga más alta. La separación entre las curvas indica que con un cambio conveniente de pH en las disoluciones podrían llegar a separarse estos cationes sobre gel de sílice, la afinidad es:



En cuanto a la velocidad de adsorción, los de menor carga se adsorben mucho más rápidamente que los otros, notándose también diferencia en los isótopos radiactivos si se han preparado recientemente o no.

Posteriormente (33) han hecho experimentos en columna para separar plutonio y productos de fisión de uranio irradiado, variando el tiempo de contacto. Al utilizar distintas concentraciones de ácido nítrico, primero se fija el circonio (mayor concentración de nítrico) que eluyen a continuación; disminuyen luego la concentración de nítrico a 0,1 M para fijar plutonio y eluyen, varían por último hasta alcanzar un pH entre 2,5 - 3,5 para fijar el ión uranilo. Los factores de descontaminación que obtienen para plutonio son $5,4 \times 10^3$ para actividad γ y $2,65 \times 10^4$ para actividad β .

Se han empleado también mezclas de geles de circonio y sílice (34), encontrándose para la capacidad que el valor más alto lo da el material con una relación molar, de tres a seis moles de SiO_2 /mol de ZrO_2 , capacidad mayor incluso que con óxidos hidratados de circonio o de sílice puros, o con fosfato de circonio. Sin embargo la estabilidad frente a los ácidos de

esta mezcla de geles no es demasiado buena, aumentando bastante si se trata antes con ácido fosfórico. Se tiene así un nuevo cambiador (35) con el que Naumann ha logrado separar uranio, plutonio y productos de fisión al eluir con ácido nítrico de distintas concentraciones. Ha obtenido un factor de descontaminación de $5,0 \times 10^2$ para el total de los productos de fisión y de 10^4 para uranio; no obstante algo de cesio está presente en el eluido del producto plutonio.

Recientemente se ha usado otro cambiador, (36) (37) Unifired Vycor Glass, cuya composición aproximada es 96 % SiO_2 , 3 % B_2O_3 , 0,4 % R_2O_3 y trazas de arsénico y álcalis, que podría servir dada su similitud con los silicatos para los propósitos que nos ocupan.

CAPITULO II

PRODUCTOS Y APARATOS UTILIZADOS

2. PRODUCTOS Y APARATOS UTILIZADOS.

2.1. Productos y reactivos.

2.1.1. Cambiadores.-

Como cambiadores se han empleado dos materiales distintos, si bien ambos son análogos pues esencialmente están formados por SiO₂ (Anhídrido silícico).

El primero de ellos es Gel de Sílice para cromatografía, manufacturado por la casa Merck y expedido en fracciones de distinta granulometría. Sus características principales son:

Contenido en sales (principalmente sulfato cálcico)	13 %
Concentración máxima de hierro (Fe)	0,015 %
Concentración máxima de cloruros (Cl ⁻) ...	0,02 %
Valor del pH en solución acuosa	7
Tamaño medio de partícula	5-25 μ

El segundo cambiador utilizado es el llamado "Unfired Vycor Glass" o indistintamente Vidrio Vycor núm. 7930, de la firma "Corning Glass Works" Corning, New York, expedido en forma de placas que hay que moler y tamizar para lograr el tamaño deseado. Su composición química, así como sus principales propiedades se dan en la Tabla I.

Para los ensayos de equilibrio se ha utilizado un tamaño de partícula muy pequeño, con el fin de aumentar la superficie específica del material, 100-200 mallas Tyler, para Vidrio Vycor núm. 7930 y < 200 mallas Tyler para Gel de Sílice.

TABLA I

Densidad aparente, g/cm ³	1,45
Diámetro medio de los poros, Å	4
Area superficial, m ² /g	150-200
Espacio vacío, %	28
Composición aproximada (material anhidro):	
SiO ₂ , %	96
B ₂ O ₃ , %	3
*R ₂ O ₃ , %	0,4
Alcalis	trazas
Arsénico	trazas
*R ₂ O ₃ son los óxidos de los elementos del grupo III A del sistema Periódico.	

En los ensayos en columna no se ha podido emplear estos mismos tamaños, debido a que el lecho así formado presentaba una gran pérdida de carga. Como tamaño de partícula óptimo se ha elegido 32-65 mallas Tyler, para ambos cambiadores.

Los reactivos utilizados a lo largo de todo el trabajo han sido los siguientes:

- Acido nítrico.
- Acido oxálico.
- Nitrato de uranilo.
- Nitrato de aluminio.
- Nitrato de plutonio.
- Nitrato de cesio.
- Nitrato de estroncio.
- Nitrato de rutenio.
- Nitrato de cerio.
- Nitrato de circonio.
- Nitrato de niobio.

El ácido nítrico empleado ha sido químicamente puro de la firma Probus, con una densidad de $1,35 \text{ g/cm}^3$.

El ácido oxálico, así como el nitrato de aluminio y las distintas sales utilizadas como portadores de los isótopos radiactivos han sido productos Merck, químicamente puros.

Las disoluciones de nitrato de uranilo se han preparado disolviendo en agua nitrato de uranilo cristalizado de pureza nuclear $(\text{NO}_3)_2 \text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y ajustando a la acidez deseada con HNO_3 concentrado.

En cuanto al plutonio, se ha utilizado una disolución de 20 g Pu/l. Dicha disolución se ha obtenido disolviendo 5 g de plutonio en forma de óxido de Pu, procedente de la U.S. Atomic Energy Commission, en ácido nítrico.

La composición isotópica es: Pu²³⁹, 91,8 % y Pu²⁴⁰, 7,7 %, y la actividad específica, $1,63 \times 10^8$ d.p.m./mg.

A las disoluciones, una vez obtenida la concentración deseada bien en plutonio bien en ácido nítrico, se les ha añadido nitrito sódico en cantidad tal, que quedasen 0,01-0,02 M en nitrito sódico con el fin de mantener el plutonio en su estado de valencia + 4. (Pu^{IV}).

Cuando la disolución a tratar contenía mezcla de varios radioisótopos, la preparación se ha hecho de la misma manera, es decir trazando con esos radioisótopos las distintas disoluciones nítricas.

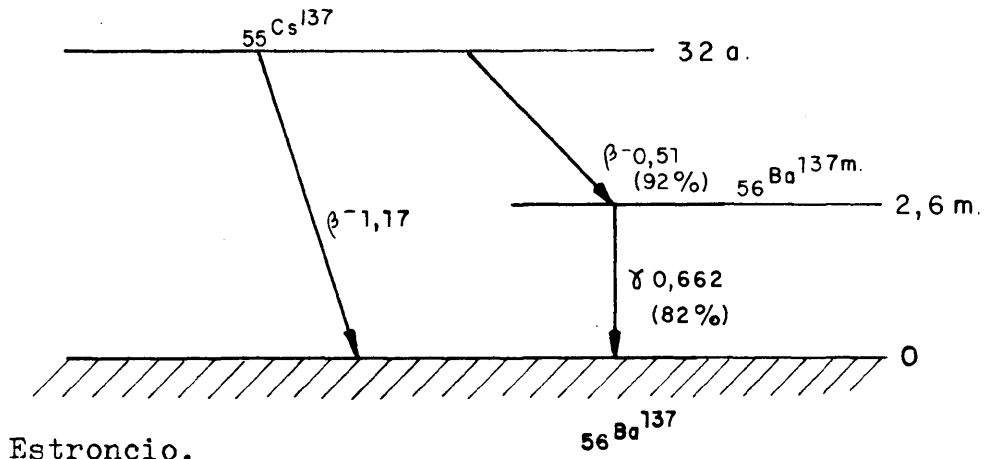
Los isótopos radiactivos empleados, cuyas características y procedencias se señalan a continuación, han sido:

Cesio.

El isótopo de cesio empleado ha sido el Cs-137, emisor β , suministrado en forma de nitrato de cesio, por el Departamento de Radioelementos del Comisariado de Energía Atómica (Francia), con una selectividad nominal de 1,0 milicurios.

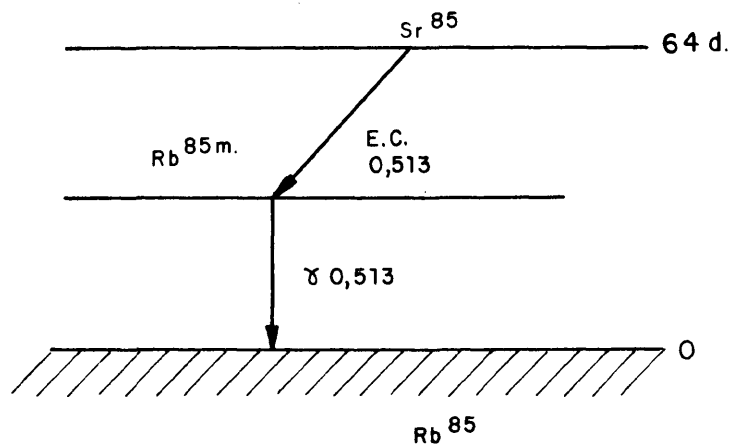
Su período de semidesintegración es de 32 años. Las energías de las partículas β , así como las de los rayos γ

vienen dadas en su esquema de desintegración.



El estroncio-85, radioisótopo utilizado en este trabajo, ha sido asimismo suministrado por el Comisariado Francés de Energía Atómica en su forma de nitrato de estroncio.

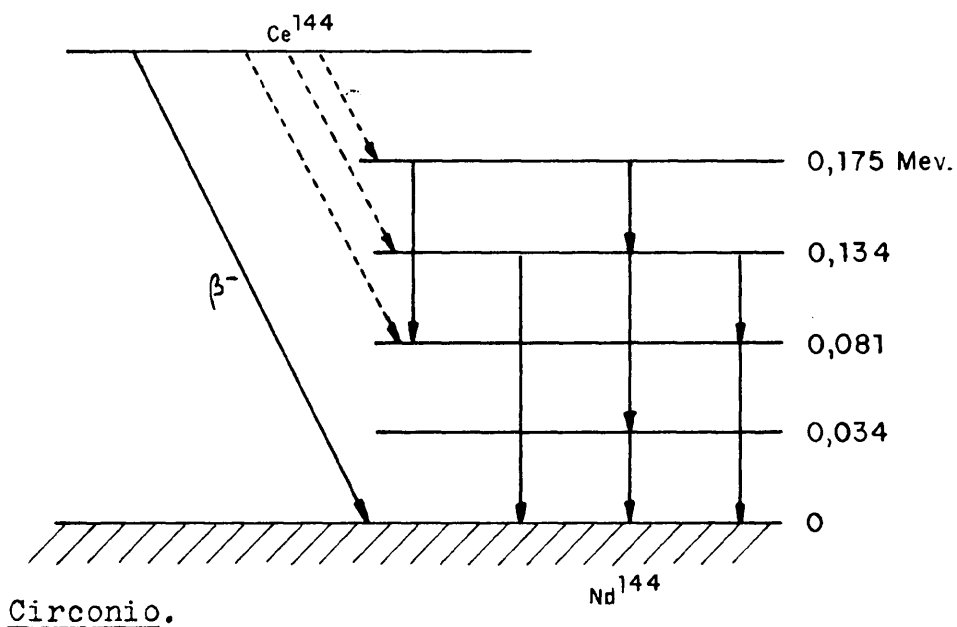
La actividad nominal es de 2,08 milicurios y el período de semidesintegración 65 días. El modo de desintegración es por captura electrónica y posterior emisión γ . Las energías vienen dadas en el siguiente esquema:



Cerio.

Se ha empleado Ce-144 como trazador, suministrado por The Radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire, (England). La disolución enviada, cuya actividad nominal era de 1 millicurio, ha estado constituida por 5 g de Ce en forma de CeCl y 25 g de Ce en forma de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en medio 0,01 M HNO_3 y 0,03 M HCl. Cabe señalarse como impureza la presencia de praseodimio-144, formado a partir de la desintegración del cerio.

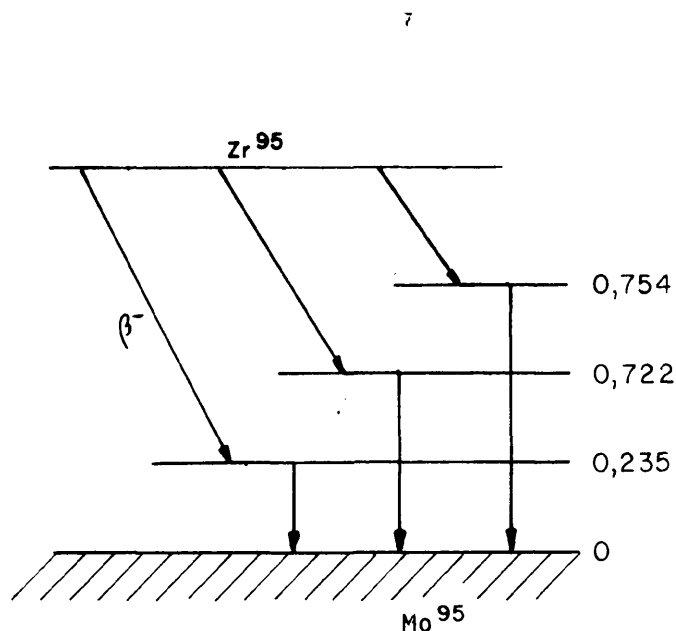
Con un período de semidesintegración de 290 días emite partículas β^- de energía 0,300 (20%) y 0,170 (30%) Mev. y rayos γ hasta convertirse en el isótopo estable Nd^{144} . Su esquema de desintegración es:



El Zr-95 ha sido suministrado por el ya citado Radiochemical Centre, en forma de ZrO_2 en medio oxálico. Como impurezas ha estado presente el niobio en forma de Nb_2O_5 .

La actividad nominal del circonio ha sido 100 μ curios.

El Zr-95 emite partículas β de una energía de 0,364 (54 %), 0,396 (43 %) y 0,883 (3 %) Mev. Emite también rayos gamma hasta convertirse en molibdeno estable. La energía de estos rayos γ , puede verse en su esquema de desintegración. El período de semidesintegración es de 65 días.



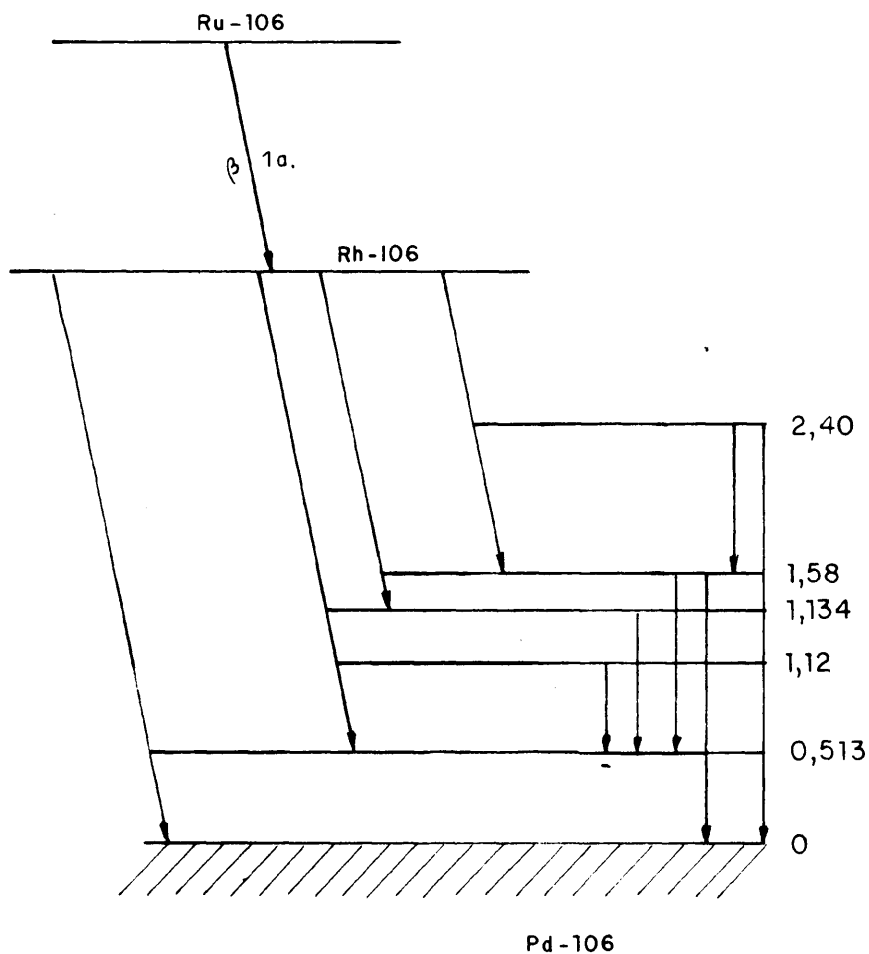
Rutenio.

El rutenio utilizado ha sido el radioisótopo Ru-106 procedente del mismo Centro inglés de Amersham, en forma de RuCl_3 en medio 1,6 M HNO_3 y 0,1 M HCl . Como impurezas ha estado presente el Rh-106, procedente de la desintegración del rutenio.

El Ru-106 es un emisor β y γ , su período de semidesintegración es de 1 año. El Ru-106 emite partículas β de 0,03 Mev, para pasar a Rh-106, de período de semidesintegra-

ción 305 días, que a su vez emite β y γ , detectables éstas por el espectrómetro hasta transformarse en el elemento estable Pd-106.

Su esquema de desintegración es:

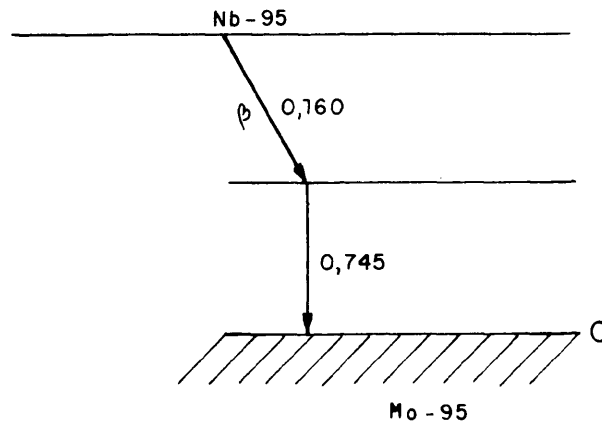


Niobio.

El niobio-95 ha sido suministrado como los anteriores radioisótopos por el centro de Amersham. Su actividad nominal ha sido 2 milicurios y su composición química cloruro de niobio en medio nítrico.

Con un período de semidesintegración de 35 días emite una partícula β de 0,160 Mev de energía, con un rendimiento del 100 % y un rayo γ con una energía de 0,745 Mev.

Su esquema de desintegración es:



2.2. Aparatos.

Dado que se han utilizado dos métodos distintos, en continuo y en discontinuo para la determinación de los coeficientes de reparto, se han empleado aparatos adecuados a cada uno de los casos.

Para los ensayos en discontinuo o método estático se ha utilizado un agitador de motor (fig. 1), provisto de unas barras laterales a las que van adosadas unas piezas que llevan las pinzas. Estas pinzas sujetan unos recipientes en polivinilo por los que circula agua, y en ellos se introduce un envase con el producto de la mezcla a agitar.

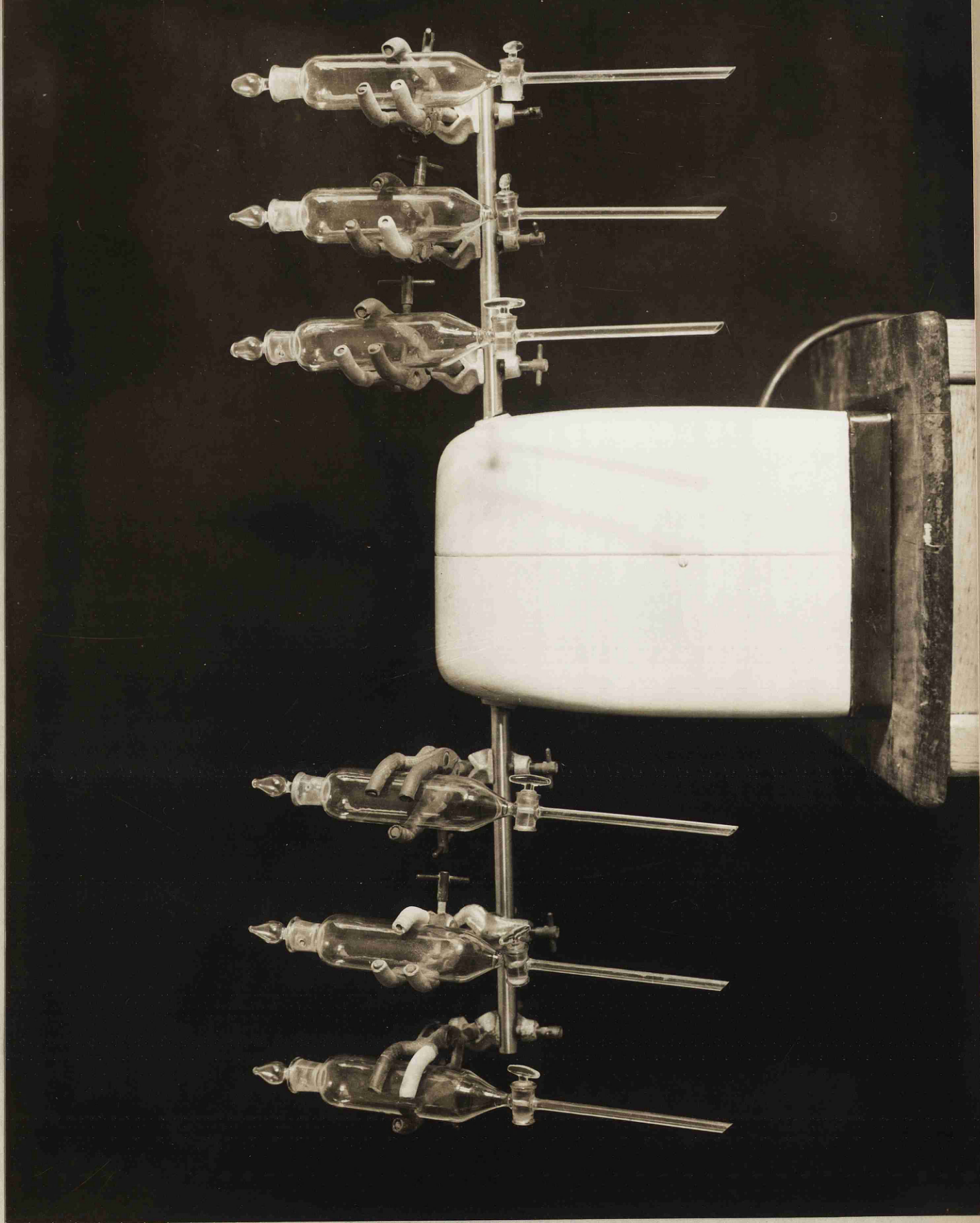


FIGURA 1 - Aparato vibrador utilizado en los ensayos estáticos.

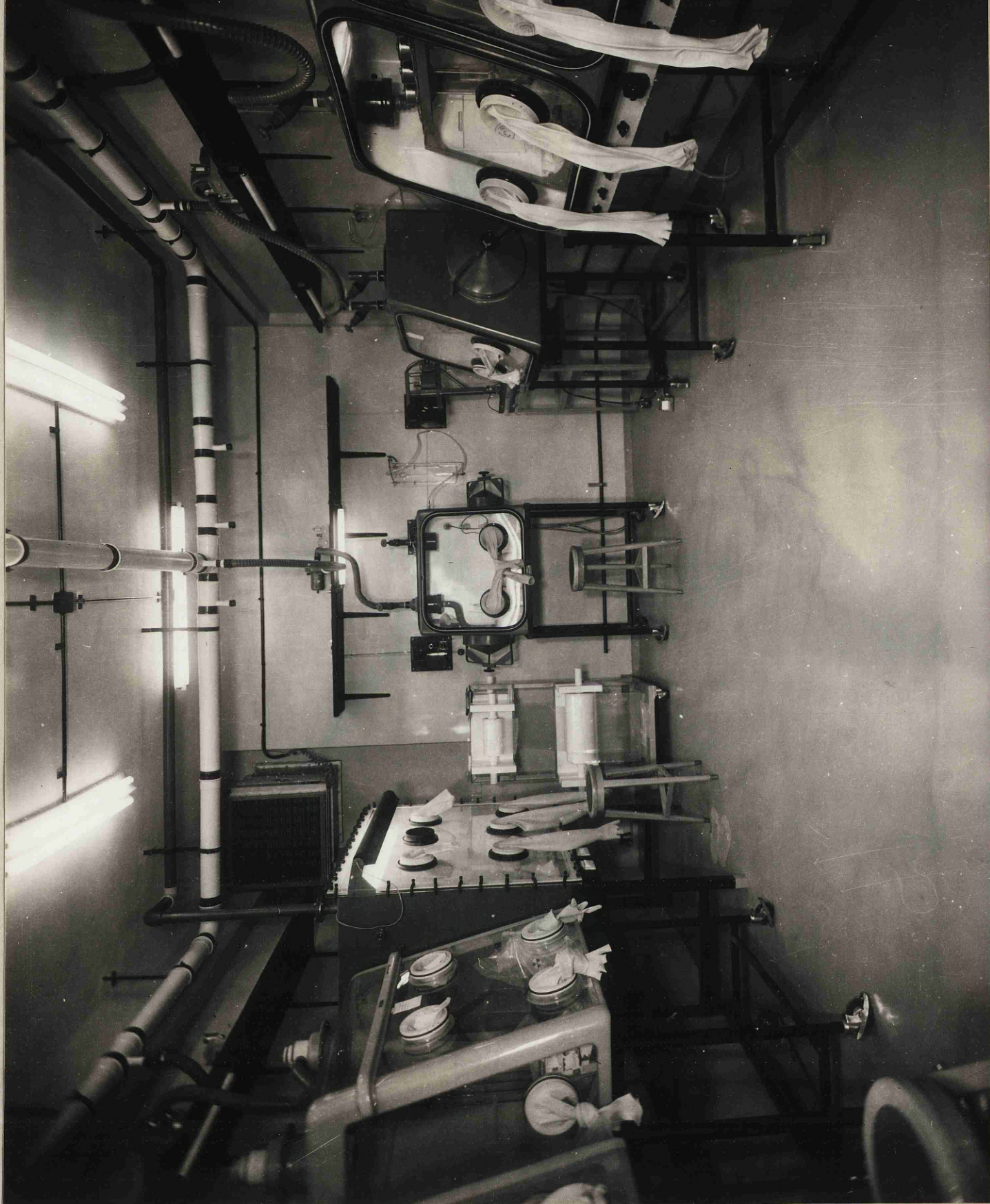


FIGURA 2 - Laboratorio α y Cajas de Guantes.

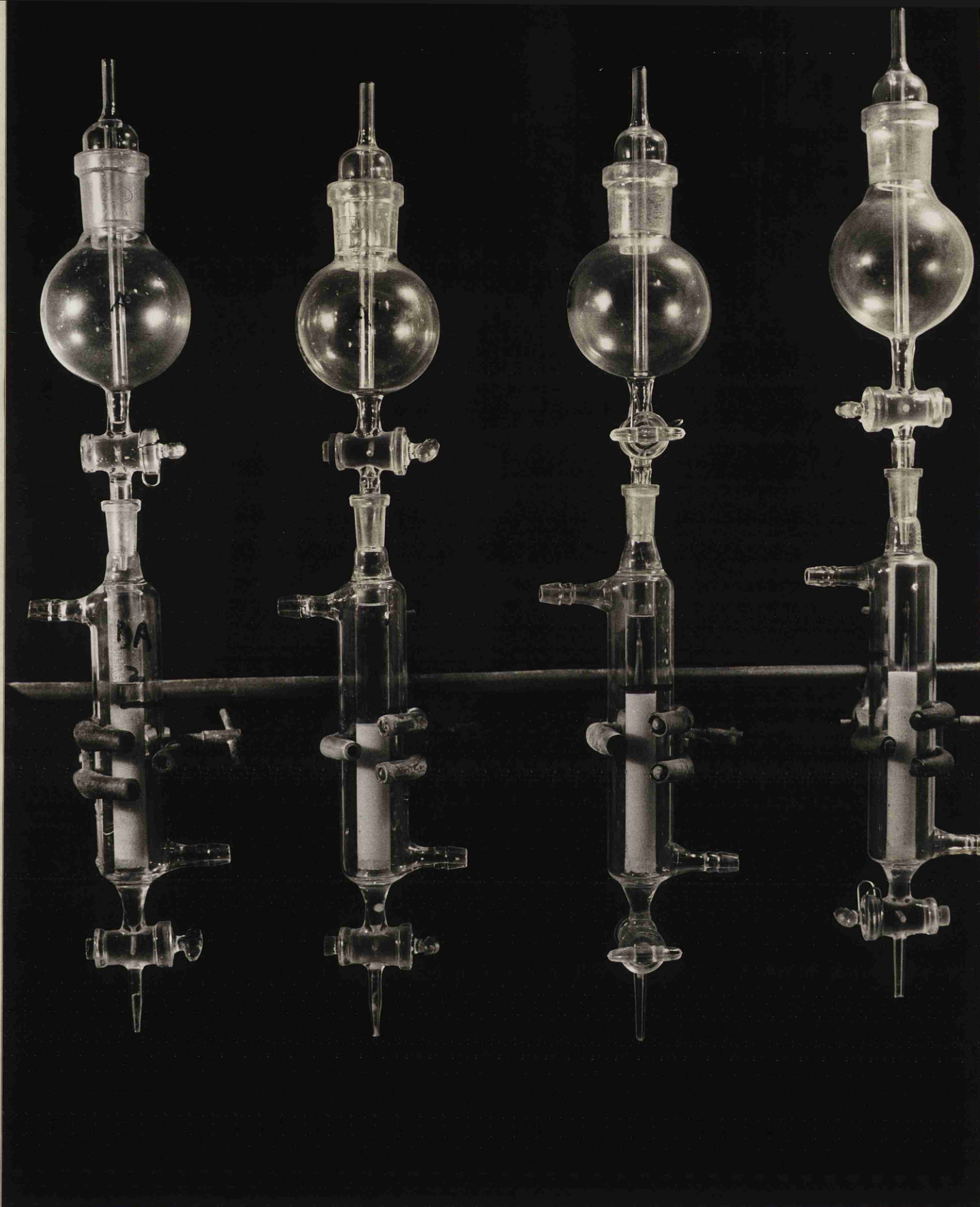


FIGURA 3 - Columnas de cambio iónico utilizadas en los ensayos de trazadores β γ .

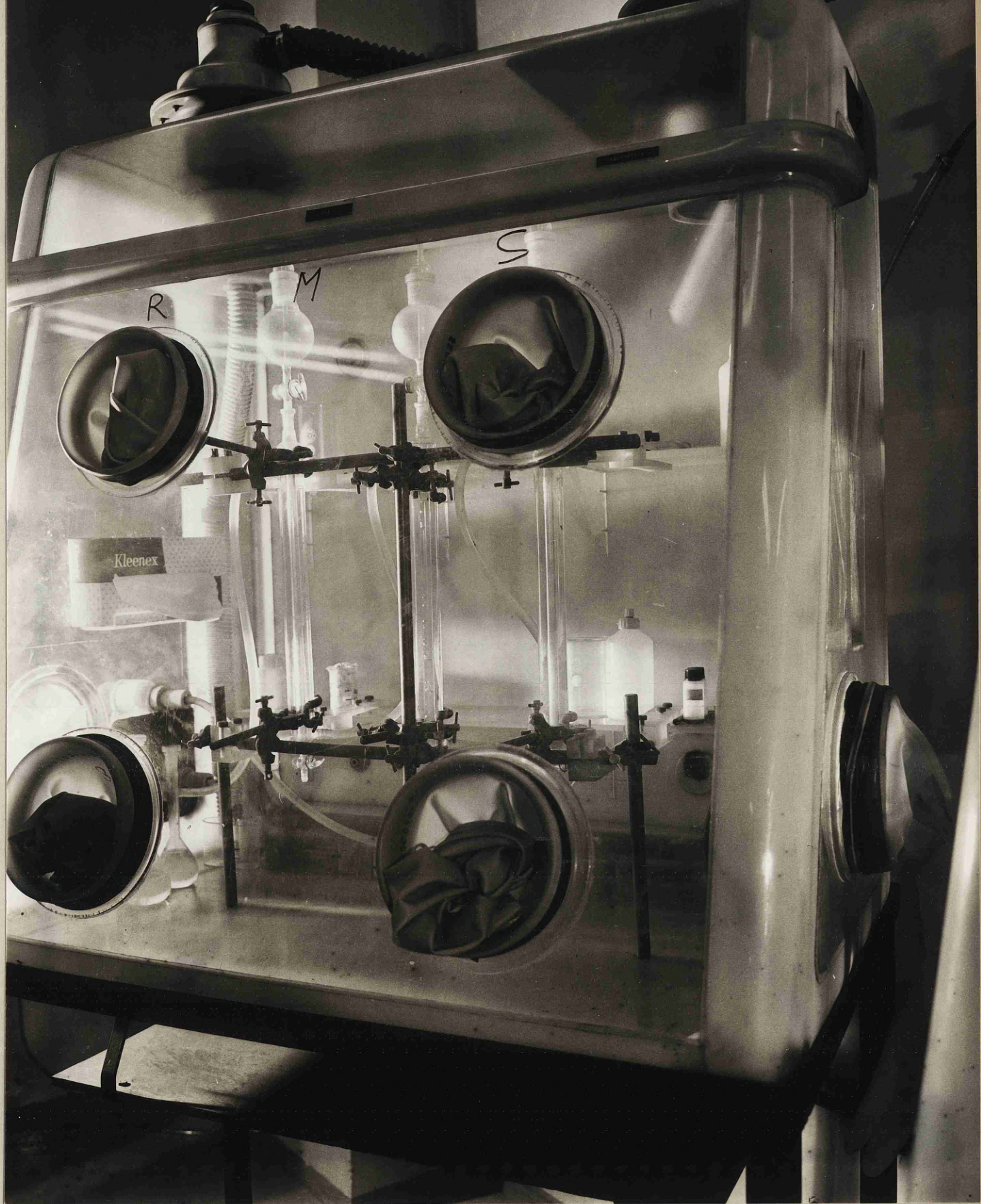


FIGURA 4 - Instalación en el interior de una Caja de Guantes de las columnas utilizadas en los ensayos con plutonio.

de los productos, al ser la velocidad de cambio para este ión más lenta, se ha necesitado una relación altura de lecho/diámetro mayor; la columna ha tenido 40 cm. de altura y 0,8 cm. de diámetro interior y el volumen de cambiador utilizado ha sido de 15 ml.

2.2. Técnicas experimentales.

Para la determinación de equilibrio y obtención de los coeficientes de reparto, se ha empleado el método estático. Posteriormente y para un mayor conocimiento del problema planteado, se ha realizado una serie de ensayos en columnas.

2.2.1. Determinación de los coeficientes de reparto por el método estático.

Este procedimiento consiste en poner en contacto una cantidad conocida de cambiador y disolución durante el tiempo necesario (previamente determinado) para alcanzar el equilibrio. Una vez alcanzado el equilibrio se analizan disolución y cambiador respecto al ión en estudio. La dificultad de este método está en el análisis de la fase sólida, sin embargo cuando las disoluciones son diluídas, el método se simplifica notablemente ya que se puede determinar la concentración del ión en el cambiador, por diferencia de concentraciones de dicho ión en la fase líquida antes y después del equilibrio (38).

Para disminuir en lo posible el tiempo necesario para llegar al equilibrio, favoreciendo la difusión de los iones

de la disolución en el cambiador, el sistema formado por las dos fases, sólida y líquida, se somete a una fuerte agitación.

Una vez alcanzado el equilibrio, se separa el líquido del sólido por centrifugación, y se analiza la disolución que sobrenada, para que por diferencia con la concentración inicial, se conozca la concentración de ión fijado en el cambiador.

2.3.2. Ensayos en columna.

Una operación completa de cambio de ión incluye cuatro fases principales: carga, lavado, elución y nuevo lavado.

En la primera de las fases llamada fase de carga o fijación, la disolución de alimentación pasa con una determinada velocidad de flujo a través del cambiador, saliendo empobrecida en el ión que se quiere separar.

Con motivo de eliminar el exceso de este líquido, para no impurificar el producto final, se hace un lavado, bien con agua, bien con un ácido de la misma concentración que la disolución de alimentación.

El lavado según los casos puede ser ascendente o descendente. En este trabajo el lavado se ha hecho siempre descendente, ya que no ha sido necesario, debido al poco volumen de sólido, acondicionar el lecho en cada fase.

En la fase de elución, el ión fijado en el sólido se separa y se arrastra, obteniéndose así una disolución en la

que dicho ión se encuentra concentrado y purificado respecto a la disolución inicial.

Finalmente y para eliminar el exceso de diluyente que permanezca empapando al cambiador se lleva a cabo un nuevo lavado, que como en el caso anterior puede ser descendente o ascendente según las necesidades de cada operación.

Una de las principales variables a tener en cuenta y que determina la velocidad de paso del líquido es el tiempo de contacto. Por tiempo de contacto se entiende el tiempo que está en contacto un elemento diferencial de líquido con el sólido, es decir el tiempo que tarda en recorrer el lecho de cambiador formado en la columna.

En la presente investigación los tiempos de contacto se han fijado en cuatro minutos, para la carga de rutenio, circonio, niobio y lavados, y 20 minutos para la elución en todos los casos. Debido a las pequeñas cantidades de cambiador empleado los caudales correspondientes a estos tiempos de contacto son bajos. Los valores que se dan en la Tabla II, se han deducido de la expresión:

$$C = \frac{V \times p}{t}$$

donde V es el volumen de lecho del cambiador en ml, p la porosidad y t el tiempo de contacto en minutos.

Una preocupación importante a tener en cuenta es que el cambiador debe estar siempre cubierto por la disolución para evitar la formación de canales que darían una dirección preferente de flujo.

Las curvas de carga y elución se construyen representando en ordenadas las concentraciones del ión problema en el efluente y en abscisas los volúmenes de lecho pasados. Como volumen de lecho se entiende un volumen de líquido igual al volumen de cambiador utilizado.

TABLA II

Volumen de lecho de cambiador ml.	Tiempo contacto, min.		Caudal, ml/minuto	
	Unfired Vy-cor Glass.	Gel de sílice.	Unfired Vy-cor Glass.	Gel de sílice
8	4	4	1,26	1,6
	8	8	0,63	0,8
	20	20	0,25	0,32
	40	40	0,13	0,16
15	4	4	2,36	3,0
	8	8	1,18	1,5
	20	20	0,47	0,6
	40	40	0,24	0,3

CAPITULO III

METODOS DE ANALISIS

3. MÉTODOS DE ANÁLISIS.

3.1. Determinación de las propiedades de los cambiadores.

Densidad y volumen real.

La medida de la densidad real de los cambiadores se efectúa con un picnómetro.

Se toma un picnómetro perfectamente seco y limpio y se pesa vacío y lleno de agua destilada. Se limpia y se seca de nuevo el picnómetro, se añade una cantidad pequeña del cambiador cuya densidad se quiere determinar. Se pesa con esta cantidad. Se enrasa el picnómetro con agua destilada de nuevo y se pesa. La densidad se calcula como sigue:

$$Q_p = \text{Peso del picnómetro.}$$

$$Q_p + a = \text{Peso del picnómetro calibrado con agua.}$$

$$Q_p + Q_c = \text{Peso del picnómetro + cambiador.}$$

$$Q_p + Q_c + a = \text{Peso del picnómetro + cambiador + agua.}$$

$$Q_c = Q_p + Q_c - Q_p = \text{Peso del cambiador.}$$

$$a = \text{Densidad del agua a la temperatura de la experiencia.}$$

$$V_{\text{real}} = \frac{Q_{p+a} - Q_p}{a} - \frac{Q_p + Q_c + a - Q_{p+c}}{a};$$

$$\rho = \frac{Q_c}{V_r}$$

Los resultados para ambos cambiadores vienen dados en la Tabla III.

Porosidad.

Para poder determinar los tiempos de contacto en trabajos en columna, se ha necesitado determinar la porosidad de los cambiadores.

En una probeta, se añade un volumen determinado de agua (V_i), a continuación se añade una cantidad de cambiador, se deja reposar unos minutos y se mide el volumen de lecho (V_l) y el volumen de líquido que sobrenada (V_s). La porosidad viene dada por la fórmula:

$$P = \frac{V_i - V_s}{V_l} \times 100$$

Los resultados se dan en la Tabla III.

Determinación de la capacidad de los cambiadores.

Desde el punto de vista práctico, un cambiador iónico puede considerarse un depósito de contra-iones (iones a cambiar). El contenido en contra-iones de una cantidad determinada de material viene dado esencialmente por la cantidad de cargas fijas que deben ser compensadas por los iones que entran.

Los cambiadores iónicos se caracterizan cuantitativamente por su capacidad, que se define como el número de equi-

valentes de contra-iones en una cantidad específica de material. Actualmente esta definición tan sencilla no es suficiente, existe una considerable confusión debida al hecho de que diferentes autores tienen conceptos distintos acerca de la capacidad y usan distintas definiciones y unidades. Por consiguiente, los valores de capacidades se deben aceptar con ciertas reservas, a menos que vengan dados junto a definiciones claras o se describa el modo en que han sido obtenidos.

En este trabajo, se define como capacidad, el número de equivalentes del ión a estudiar fijados en el cambiador por unidad de peso del cambiador seco. Las unidades que se han utilizado son miliequivalentes de ión/gr. de cambiador.

Se ha determinado la capacidad de cada uno de los cambiadores, para los iones Na^+ , de la forma siguiente:

Una cantidad de cambiador exactamente pesada se coloca en un embudo a través del cual se hace gotear un litro de una disolución de HNO_3 0,1 M, para asegurar que el cambiador esté totalmente en la forma ácido. Se lava seguidamente con agua y alcohol hasta pH neutro. A continuación se pasan lentamente 500 ml. de NaOH perfectamente valorada. Se afora a 500 ml. y se analiza con ácido la NaOH, después de haber pasado por el cambiador. La diferencia entre los miliequivalentes iniciales que tenía la sosa y los que tiene al final serán los miliequivalentes que se han fijado.

La capacidad viene dada por la fórmula:

$$\text{meq/gr. de resina} = \frac{500 (N - N_1)}{X}$$

Siendo: N = Normalidad de la sosa inicial.
N₁ = Normalidad de la sosa final.
X = Cantidad pesada de cambiador.

Los ensayos de determinación de la capacidad han sido hechos dobles, los valores que se dan en la Tabla III son la media de los obtenidos.

Otra manera más precisa de conocer la capacidad y además poder tener una cierta información sobre la forma de estructura del cambiador y su comportamiento químico es determinar su curva de valoración. Este método requiere mucho más tiempo, y tiene en cuenta la velocidad de cambio y difusión de los iones dentro del cambiador.

La curva de valoración de un cambiador iónico se ha obtenido poniendo en contacto una cantidad pesada de sólido (previamente saturado de HNO₃) en agua con NaOH que se va añadiendo lentamente. La mezcla sólido-líquido se agita sin interrupción y antes de cada nueva adición de NaOH se mide el pH. Las curvas se trazan representando en abscisas los mililitros o miliequivalentes de hidróxido sódico gastados y en ordenadas el pH obtenido.

Se puede observar que la capacidad, valor que tiene la abscisa en el punto de inflexión, coincide en ambos casos con la determinada por el otro método (figs. 5 y 6).

La forma de las curvas es la típica de las resinas débilmente ácidas, en el vidrio Vycor núm. 7930 y de un cambiador polifuncional en el Gel de Sílice.

TABLA III - Principales propiedades de los cambiadores
 Gel de sílice Merck y Unfired Vycor Glass.

	Gel de sílice	Unfired Vycor Glass
Densidad (gr/cm ³)	2,254	1,948
Porosidad %	100-200 (mallas Tyler)	62,8
	< 200 "	81,2
Capacidad (meq/gr)	32-65 (mallas Tyler)	44,2
		1,39
Tamaño utilizado.	Ensayos de equilibrio (mallas Tyler)	100-200
	Ensayos en columna (mallas Tyler)	32-65

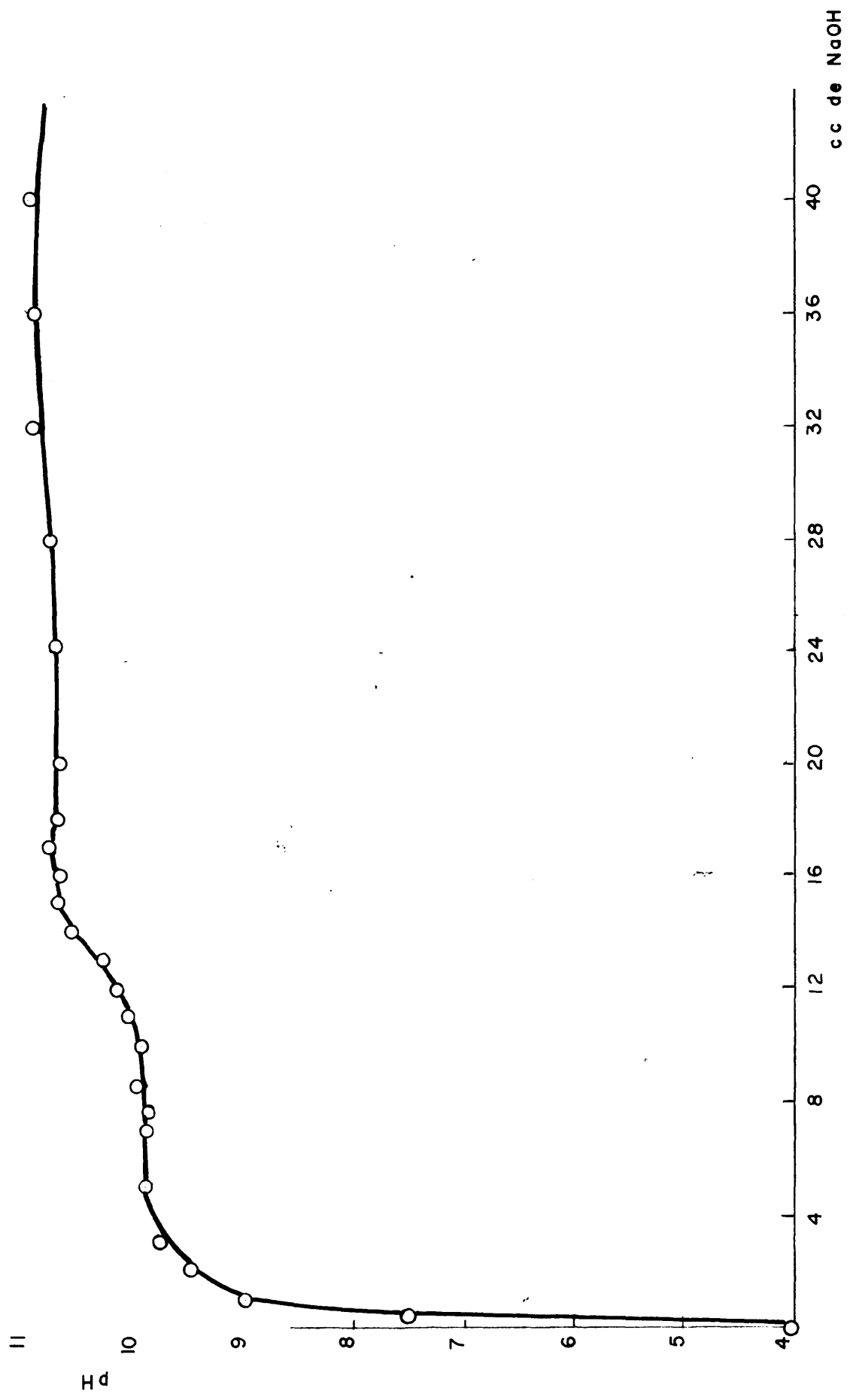


FIG. 5.- CURVAS DE VALORACION DEL VIDRIO VYCOR N° 7930

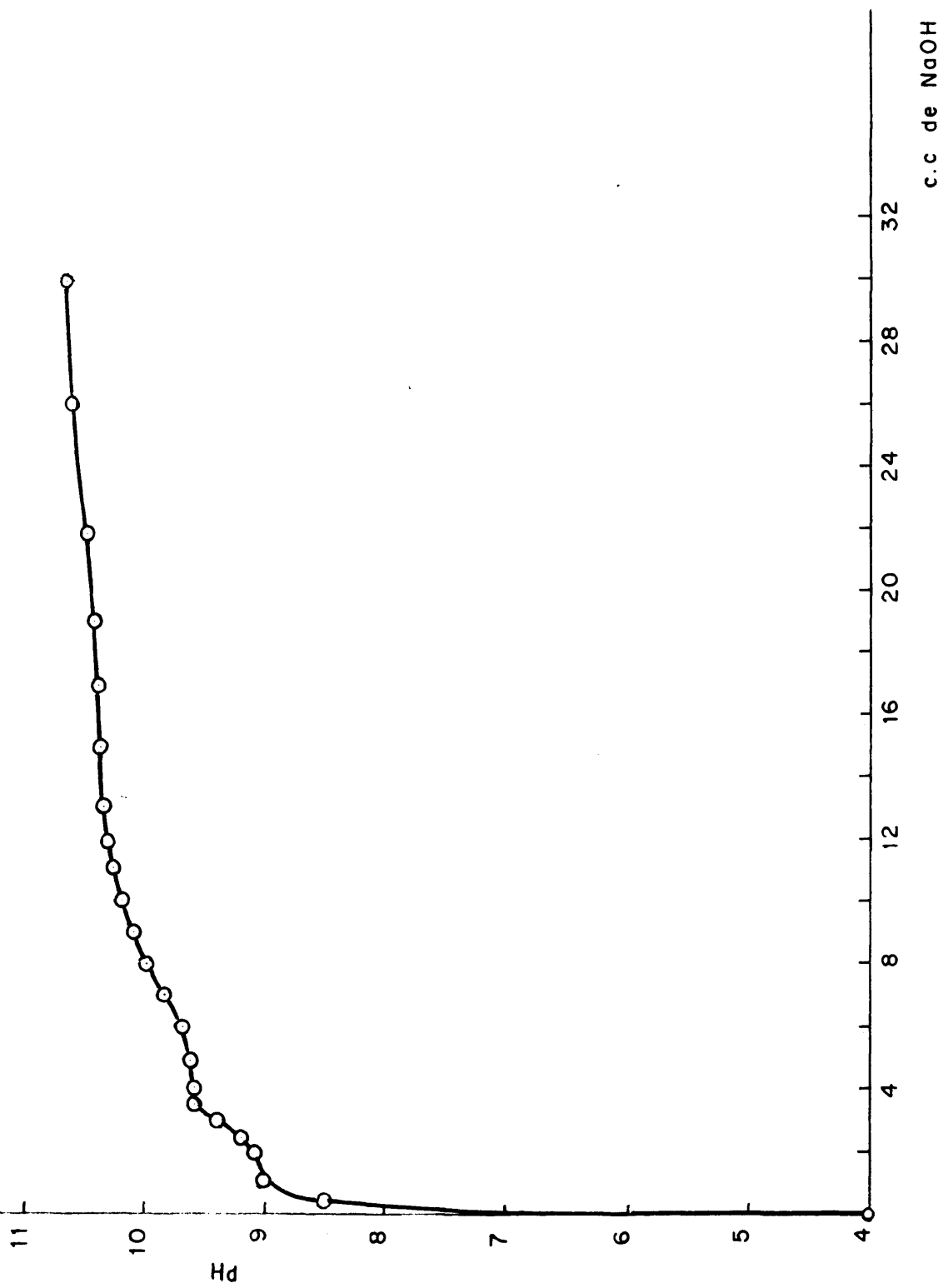


FIG. 6.- CURVA DE VALORACION DEL GEL DE SILICE

3.2. Análisis de ácido nítrico y de acidez libre en disoluciones de nitrato de uranilo y activos.

Debido a las diferentes concentraciones de ácido nítrico que se presentan en las disoluciones empleadas, se han utilizado dos métodos distintos de análisis de las mismas. Para disoluciones con concentraciones en HNO_3 superiores o iguales a $0,1 \text{ M}$ se ha hecho un análisis volumétrico ácido-base y para disoluciones inferiores a $0,1 \text{ M}$ se ha empleado el método potenciométrico, utilizando pH-metro con un electrodo de vidrio y otro de referencia de calomelanos.

3.2.1. Determinación de ácido nítrico en disoluciones puras.

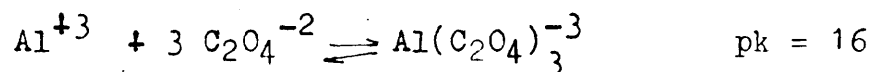
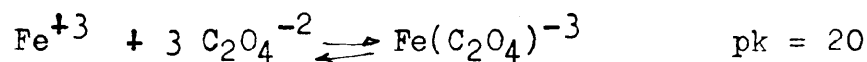
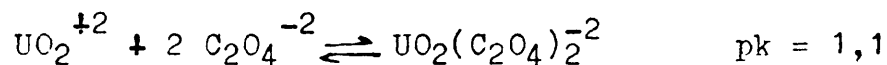
En el primero de los casos, las disoluciones de ácido nítrico de concentraciones superiores o iguales a $0,1 \text{ M}$ se han valorado con NaOH de una normalidad perfectamente conocida utilizando como indicador azul de bromotimol cuyo viraje está comprendido entre un intervalo de pH de 6,0-7,6.

En el segundo caso, concentraciones de ácido nítrico inferiores a $0,1 \text{ M}$, se ha utilizado un pH-metro Beckman modelo H-2 de lectura directa. El error, en las medidas es de $\pm 0,1$ de unidad de pH. Haciendo las medidas cuidadosamente y esperando cierto tiempo a que la aguja del voltímetro se estabilice, este error puede rebajarse a $\pm 0,03$ de unidad de pH.

3.2.2. Determinación de acidez libre en disoluciones de nitrato de uranilo.

Fundamento.

En general, las disoluciones que se han presentado en el curso de este trabajo, han sido de nitrato de uranilo puro, sin la presencia de otros cationes. Sin embargo el método a seguir (39) se basa en la formación de complejos tanto del uranio como de otros cationes, Fe y Al, que pudiesen en algún caso estar presentes en la disolución y que podrían interferir en la determinación de la acidez. El agente complejante es una disolución de oxalato potásico, ajustada a pH 7,0 con ácido oxálico. Las reacciones que tienen lugar son:



La acidez se valora con NaOH 0,1 M empleando un pHmetro, hasta pH 7,0. El complejo $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{-2}$ es débil, pero suficiente para evitar la precipitación del uranio. Se utiliza en la determinación de acidez libre en soluciones acuosas puras e impuras de nitrato de uranilo y también en soluciones orgánicas de TBP en Shell Sol T o Queroseno.

Para ver si la concentración de uranio influye o no en la determinación de la acidez, se han hecho diversos ensayos

a una concentración constante de ácido, variando la de uranio entre 0 y 1.000 mg. Según la fig. 7 puede verse que dicha concentración no influye en absoluto.

Procedimiento.

Se pipetea una alícuota, que contenga de 1 a 4 miliequivalentes de ácido, sobre un vaso de 150 ml.

Se diluye a unos 80 ml. con agua destilada.

Se añaden 10 ml., medidos con probeta, de oxalato potásico al 25 %, ajustando a pH 7,0.

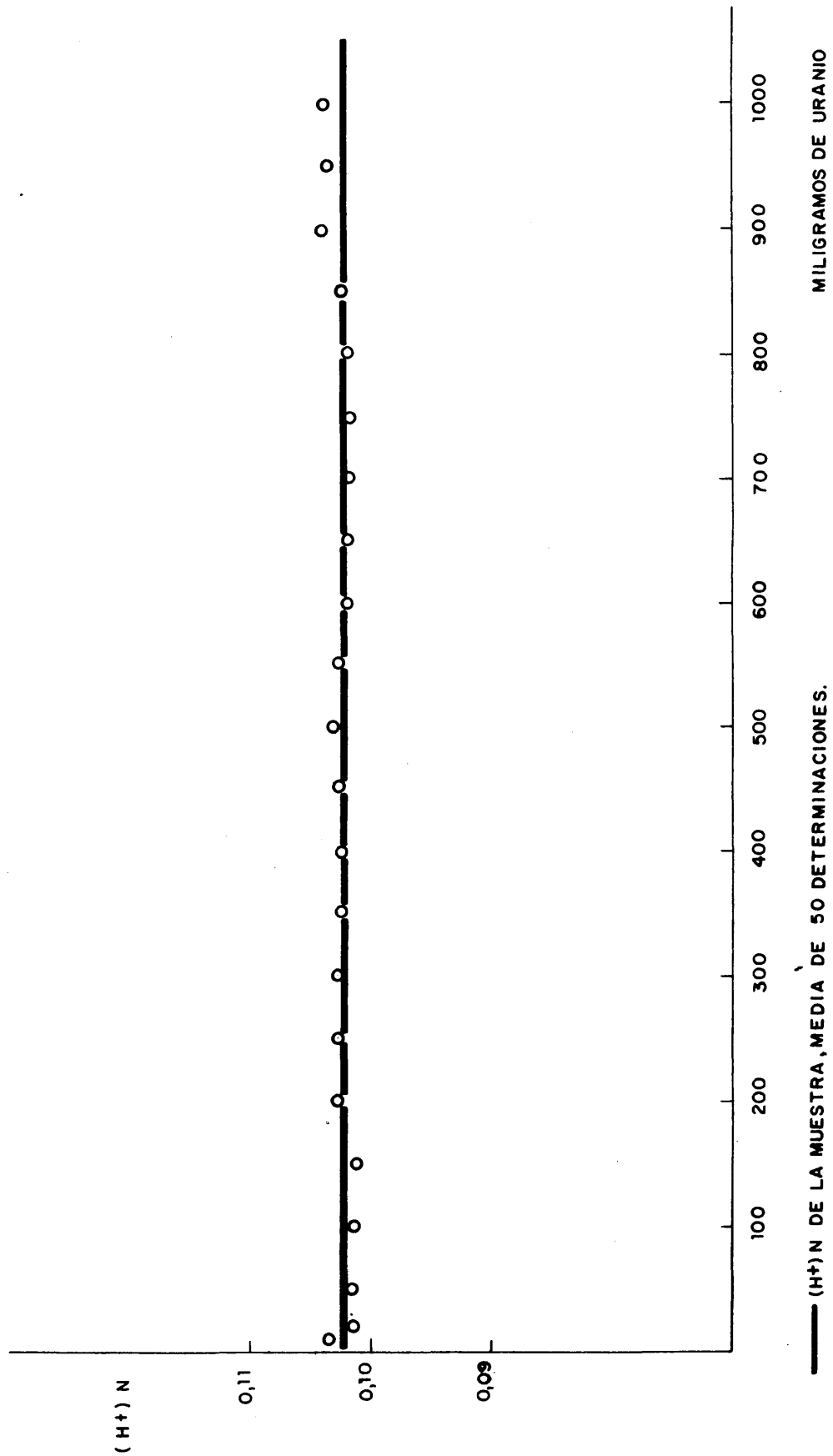
Se valora con NaOH 0,1 M hasta pH 7,0, empleando pHmetro, en este caso el ya citado pHmetro Beckman modelo H-2.

Precisión.

La desviación típica obtenida, entre valores de 50 muestras, ha sido menor del 2 %.

3.2.3. Determinación de acidez libre en disol. radiactivas.

En el caso en que las disoluciones a analizar fuesen radiactivas, el procedimiento a seguir ha sido el mismo indicado anteriormente en los párrafos 2.1.1. y 2.1.2., según estuviese o no presente el uranio y el resto de los cationes citados, pero teniendo en cuenta las precauciones pertinentes al manejo de sustancias radiactivas. Todas las operaciones tanto de trasvase y valoración, como lavado de los recipientes utilizados, se han hecho sobre una bandeja de acero inoxidable



— (H⁺) N DE LA MUESTRA, MEDIA DE 50 DETERMINACIONES.

MILIGRAMOS DE URANIO

FIGURA. 7.- INFLUENCIA DEL URANIO EN LA DETERMINACION DE ACIDEZ LIBRE

y utilizando guantes para evitar la contaminación.

Cuando la disolución ha contenido plutonio, las valoraciones se han hecho en el interior de recintos estancos llamados cajas de guantes.

3.3. Análisis de uranio.

En el análisis cuantitativo de uranio se han utilizado tres métodos diferentes.

Inicialmente, para concentraciones de uranio superiores a 1 gr/l. se ha empleado el método espectrofotométrico del peroxicarbonato. Debido a que las muestras son generalmente soluciones puras de nitrato de uranilo se ha seguido otro método más rápido y más exacto, puesto a punto por el Laboratorio Analítico de la Sección de Combustibles Irrradiados, consistente en una volumetría de oxidación-reducción con sulfato cérico (40).

Para concentraciones más bajas, inferiores a 1 gr U/l. se ha determinado el uranio espectrofotométricamente con dibenzoilmetano.

3.3.1. Método espectrofotométrico para la determinación cuantitativa de uranio como complejo peroxicarbonato.

Fundamento.

Este método se basa (41) (42) en la formación de un complejo de color amarillo en medio alcalino oxidante, cuyos

principales grupos cromógenos son $U_2O_{10}^{-2}$, UO_6^{-2} y UO_8^{-4} , de intensidad de color proporcional al contenido de ión uranilo. La intensidad de color en la solución de carbonato depende también de la alcalinidad. Sobre un pH 12 permanece constante por lo que la cantidad de carbonato debe fijarse, si no se añade NaOH para ajustar el pH por encima de 12.

La absorción o transmitencia se mide en un espectrofotómetro modelo Beckman B a una longitud de onda $\lambda = 400 \text{ m}$.

El color del complejo es estable durante 12 horas, siempre que la disolución sea químicamente pura, no obstante es conveniente hacer las lecturas en un período de tiempo no superior a dos horas.

Interferencias.

De las impurezas que pueden estar presentes en las disoluciones de nitrato de uranilo, hay algunas que pueden interferir en el método.

Los aniones que pueden llegar a molestar en esta determinación son:

- El bicarbonato que debilita seriamente el color del peróxido por lo que las soluciones ácidas deben ser neutralizadas con NaOH, exenta de $CO_3^{=}$, antes de la adición de N_2CO_3 . Esta interferencia se puede eliminar si las lecturas de absorción se efectúan a 445 m, pero entonces la sensibilidad disminuye mucho.
- También los fosfatos, sulfatos y fluoruros interfieren pero sólo a concentraciones altas.

- La materia orgánica debe eliminarse, pues puede producir color en medio básico.
- Los silicatos, por el contrario, no tienen prácticamente ningún efecto.

En cuanto a los cationes, pueden presentar interferencias el cromo, vanadio y molibdeno por coloración semejante al complejo. Manganeso y hierro, porque descomponen el peróxido de hidrógeno así como el cobre y el níquel.

El cromo puede separarse por oxidación e inmediata doble precipitación con hidróxido amónico o mejor por electrolisis con cátodo de mercurio.

El vanadio es muy difícil de separar, pero se puede prevenir su interferencia operando en un medio NaOH-H₂O₂, hirviendo después la disolución para destruir el color que se ha formado en un principio.

El hierro y el manganeso se separan precipitando con Na₂CO₃ y H₂O₂ en caliente y posterior filtración.

El cerio en pequeñas concentraciones no interfiere en la solución de NaOH si su precipitado amarillo se filtra antes de añadir H₂O₂.

Procedimiento.

Se pipetea sobre vasos de 50 ml. alícuotas cuyo contenido en uranio oscile entre 2 y 20 mg.

Se añade 1 ml. de ácido nítrico concentrado.

Se lleva a sequedad sin calcinar.

Se añaden 5 ml. de CO_3Na_2 al 10 %, una gota de H_2O_2 al 30 % y se diluye con un poco de agua destilada.

Se calienta suavemente, agitando hasta la total eliminación del H_2O_2 .

Se pasan las disoluciones a matraces aforados de 50 ml.

Se añaden 2,5 ml. de NaOH al 10 % y 0,5 ml. de H_2O_2 al 30 % y se afora con agua destilada.

Se miden entonces las absorciones en un espectrofotómetro, frente a agua destilada, en cubetas de 1 cm. a $\lambda = 400 \text{ m}$.

Con cada muestra o serie de muestras se llevan soluciones patrón de uranio de un contenido comprendido entre 2 y 20 mg. Las absorciones de los patrones se utilizan para calcular el factor de calibrado y determinar el contenido de uranio.

Precisión.

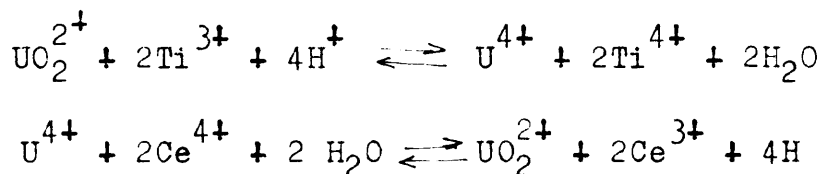
La desviación típica obtenida utilizando este método de medida ha sido menor del 2 %.

3.3.2. Método volumétrico de oxidación-reducción para la determinación cuantitativa de uranio.

Fundamento.

Este método (43) consiste en una volumetría redox con sulfato de cerio en medio sulfo-nítrico. El uranio (VI) es reducido a uranio (IV) con un exceso de sal titanosa. Este exceso se elimina posteriormente por oxidación con los iones nitrato presentes en la disolución, y en parte por el oxígeno atmosférico. El uranio (IV) se valora con sulfato de cerio empleando ferroína como indicador. A fin de eliminar los iones nitrito formados en la oxidación del Ti (III) se añade previamente una pequeña cantidad de ácido sulfámico.

Las reacciones que tienen lugar son:



Este método puede utilizarse para la determinación de uranio en disoluciones acuosas y orgánicas, en estas últimas sin necesidad de reextracción.

El volumen tomado de orgánica no debe exceder de 5 ml. pues por encima de éste, la relación orgánica/acuosa impide la reducción cuantitativa. El contenido de uranio en la alícuota puede estar comprendido entre 10 y 500 mg.

Interferencias.

Interfieren en esta determinación todos los elementos oxidables por el sulfato cérico antes o después de la reducción con el titanio y en particular hierro, mercurio, molibdeno y plutonio.

Se ha observado en el transcurso de los análisis efectuados en este trabajo que a temperatura ambiente, cuando ésta es baja, la eliminación del exceso de titanio no es total, por lo que es preciso calentar las muestras entre 20 y 30°C antes de añadir dicho exceso.

Procedimiento.

Se toma una alícuota que contenga de 10 a 500 mg. de uranio. Si la muestra es orgánica el volumen máximo que puede tomarse es de 5 ml.

Se añaden 50 ml. de mezcla ácida (28 ml. de H_2SO_4 conc. + 70 ml. de HNO_3 conc. + 20 gr. de ácido sulfámico, diluído todo a 1 litro) y se calienta entre 20 y 30°C.

Se añade un exceso de Cl_3T , en función del contenido en uranio de la muestra.

Se agita (agitador magnético) durante 5 minutos, al cabo de los cuales se agregan 5 gotas de cloruro férrico y 0,5 ml. del indicador ferroína.

Se valora con sulfato de cerio 0,1 ó 0,01 N según el contenido en uranio. Si se utiliza el sulfato de cerio 0,01 N es preciso hacer un consumo en blanco de los reactivos.

Precisión.

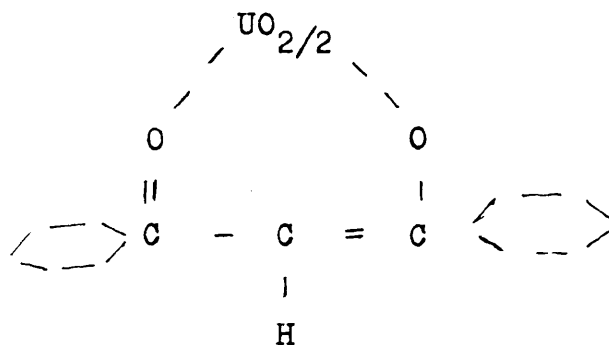
La desviación típica deducida de los valores experimentales, oscila del 1 al 2 %.

3.3.3. Método espectrofotométrico para la determinación cuantitativa de uranio con dibenzoilmetano en presencia de complexona III.

Fundamento.

Este método se basa en la formación de un complejo coloreado de uranio con dibenzoilmetano, cuya intensidad puede ser medida en un espectrofotómetro (44).

El ión uranilo se separa previamente por extracción con acetato de etilo, empleando nitrato de aluminio como agente salino. El color se desarrolla sobre una parte alícuota de la fase orgánica con un reactivo constituido por dibenzoilmetano, complexona III y nitrato de magnesio disueltos en una mezcla de piridina-agua. El dibenzoilmetano produce un color amarillo con el U(VI) a pH comprendido entre 6,5-8,5 debido al complejo:



Tiene una gran sensibilidad, pero se ve disminuída si se ajusta mal el pH y en presencia de iones interferentes.

El contenido total de uranio en el aforado final de 25 ml., en el cual se efectúa la medida, debe estar comprendido entre 70 y 300 si las cubetas empleadas son de 1 cm. Si se emplean cubetas de 5 cm. el contenido en uranio puede ser más bajo, entre 10 y 70

La longitud de onda a la cual se hacen las medidas es de $\lambda = 410 \text{ m.}$

Interferencias.

La presencia de aniones complejantes (PO_4^{3-} , SO_4^{-2} , etc.) constituye una dificultad debido a que causan una disminución en el porcentaje de uranio extraído. Se evita esta dificultad efectuando la extracción de acetato de etilo sobre la disolución acuosa muy concentrada en nitrato de aluminio.

Otro ión molesto es el hierro que como trazas puede pasar a la fase orgánica y producir color rojizo con el dibenzoilmetano. Esto se evita desarrollando el color en presencia de magnesio-complexona III.

Se han ensayado asimismo las posibles interferencias que suelen describirse en la bibliografía de los métodos colorimétricos con dibenzoilmetano. En las condiciones de operación no se ha encontrado interferencia de los iones Cu, As, Bi, Ce, Cr, Ni, Co, Mo, Mn, Th, Ti, U, Zr.

Procedimiento.

Se toma, con pipeta, un volumen tal que contenga de 0,1 a 10 mg. de uranio sobre vasos de 250 ml. añadiendo a continuación unos 10 ml. de HNO_3 concentrado y evaporando hasta sales húmedas.

Se añade nuevamente HNO_3 conc. de modo que al diluir en un matraz aforado (generalmente de 25 ó 50 ml.) la concentración de HNO_3 sea del 5 % V/V. Se afora.

Se pipetea 1 ó 2 ml. del aforado anterior sobre un tubo de extracción. Si el volumen tomado ha sido 1 ml. se completa hasta unos 2 ml. con HNO_3 al 5 % V/V.

Se añaden con bureta 10 ml. de disolución de nitrato de aluminio-ácido tartárico y 10 ml. de acetato de etilo rectificado.

Se agita fuertemente durante dos minutos y se dejan separar las fases unos 15 minutos.

Se pipetea 5 ml. de la fase orgánica en matraces de 25 ml.

Se afora a 25 ml. con el reactivo cromogénico, (preparado según la referencia (45)) mezcla de dibenzoilmetano con complexona III.

Transcurridos 15 minutos (el color es estable durante 12 horas) se hace la lectura a $\lambda = 410 \text{ m}$ frente a un blanco (extracción de 2 ml. de HNO_3 al 5 % V/V) en espectro fotómetro Beckman B, empleando cubetas de 1 cm. si la absor

ción correspondiente es superior a 0,15. Para lecturas menores las cubetas que se deben utilizar son de 5 cm.

Precisión.

La desviación típica observada en este método ha sido menor del 2 %.

3.4. Método espectrométrico para la determinación cuantitativa de emisores γ .

Fundamento.

La energía de un rayo gamma emitido por un cierto radioisótopo es característica de cada núcleo en particular y tiene para cada uno distinto valor. El espectro y la energía gamma pueden determinarse con un espectrómetro en el que la emisión γ está siendo transformada en impulsos eléctricos. Si el amplificador utilizado es lineal, la altura del impulso es proporcional a la energía del rayo γ y la velocidad es proporcional a la intensidad. El espectro de radiación se transforma así en un espectro de impulsos.

Los detectores utilizados actualmente están formados por un cristal de Na(Tl) y un tubo fotomultiplicador, asociados a diversos circuitos electrónicos. En el detector de cristal de Na(Tl) los fenómenos que tienen lugar son los siguientes:

Un rayo gamma o fotón, que interacciona con el cristal pierde su energía en una o varias etapas, excitando los niveles electrónicos de los átomos que componen el cristal.

Cuando los átomos excitados vuelven a su estado de reposo emiten un destello luminoso cuya intensidad es proporcional a la cantidad de energía absorbida por el átomo y transferida por el fotón incidente.

El destello de luz producido por el átomo al volver a su estado de reposo incide sobre el fotocátodo de un tubo fotomultiplicador, que proporciona un impulso eléctrico amplificado, proporcional a la intensidad del destello. Este impulso es de nuevo amplificado, mediante un preamplificador y un amplificador lineal y finalmente es seleccionado y registrado bien con un analizador de canales, o un analizador de canal con registro gráfico.

Las características de un espectro gamma surgen de la manera en que el fotón γ pierde su energía cediéndosela a los átomos del cristal. Esta pérdida de energía puede hacerse de tres formas: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares.

Efecto fotoeléctrico.- El efecto fotoeléctrico predomina en los cristales de Ina(Tl) cuando la energía está por debajo de 250 KeV. Está causado por el choque inelástico de un fotón γ con un electrón de una de las capas de un átomo (generalmente la capa K). El fotón γ es absorbido completamente y así el electrón expulsado tiene una energía igual a la del fotón menos la energía de enlace del electrón, si bien ésta es prácticamente despreciable al ser del orden de electrón-voltios, mientras que la del fotón es de miles de electrón-voltios. Por lo tanto, la energía del fotopico resulta la misma que la del fotón incidente.

El electrón a su vez pierde su energía cinética por colisiones con otros electrones de otros átomos, excitándolos y produciendo destellos luminosos que son registrados por el fotocátodo, produciendo el fotopico en el registro gráfico.

Efecto Compton.- El efecto Compton se produce cuando el fotón gamma entra en colisión con un electrón al cual transfiere solamente una fracción de su energía, dependiendo esta fracción del ángulo con el que el fotón es desviado de su dirección primitiva, quedando entonces un fotón gamma de más baja energía, que a su vez puede interaccionar con otros electrones produciendo un efecto fotoeléctrico o bien sufrir otras colisiones Compton.

En el primer caso el impulso registrado caerá dentro del fotopico, en el segundo, el impulso tendrá una energía menor y se registrará en el gráfico un espectro continuo inmediatamente anterior al fotopico.

Producción de pares.- El tercer proceso por el que un fotón puede perder su energía, si ésta es mayor de 1,02 Mev, es la producción de pares. En la vecindad de un núcleo un fotón puede formar dos partículas, un electrón y un positrón. Si la energía cinética del positrón se aproxima a cero, sufre con un electrón un proceso de aniquilación y produce dos fotones en direcciones opuestas con una energía, cada uno de ellos de 0,51 Mev, que pueden ser registrados en el fotopico. Puede ocurrir que uno de los fotones o los dos escapen del cristal de Ina(Tl) , aparecerán entonces en el espectro un pico de una energía 0,51 Mev, menor que la

del fotopico, si es un fotón γ el que se escapa, o de 1,02 Mev, menor que la energía del fotopico si se han escapado los dos fotones.

Además de los efectos ya señalados, existen otras clases de interacciones de la radiación γ con la materia. Son interesantes de conocer si se quiere analizar cualitativamente el espectro para determinar el radioisótopo o mezcla de radioisótopos de que se trate. Sin embargo no es éste nuestro caso, pues aquí de lo que se trata es de analizar cuantitativamente un radioisótopo determinado.

Descripción del aparato.

Un espectrómetro gamma monocanal comprende en principio el siguiente equipo:

- a) Un detector para convertir el fotón gamma en un impulso eléctrico proporcional a su energía.
- b) Un amplificador lineal para amplificar estos impulsos.
- c) Un analizador de impulsos para la selección de los mismos de acuerdo con su altura.
- d) Un integrador para la medida de la velocidad de recuento de los impulsos seleccionados.
- e) Un registro para la representación de los datos obtenidos.

El esquema de funcionamiento de un contador de centelleo se da en la figura 8.

De todas estas unidades la más interesante desde el punto de vista de nuestro trabajo es el detector de centelleo, que consta de dos partes principales: cristal de centelleo y tubo fotomultiplicador.

Cristal de centelleo.- El cristal de centelleo es un cristal de yoduro de sodio activado con talio INa(Tl) que es sensible a la radiación gamma, está recubierto de una pantalla de aluminio para absorber la posible radiación beta y proteger el cristal. Su misión es producir un destello luminoso al incidir en él la radiación gamma.

Tubo fotomultiplicador.- Este tubo consta de un fotocátodo y unos electrodos, llamados dínodos (fig. 9). El fotocátodo transforma la energía luminosa en electrones, que al penetrar en la zona de los dínodos son sometidos a una cierta diferencia de potencial y atraídos por el primer dínodo, en donde por una emisión secundaria se multiplica el número de electrones, que pasan al segundo dínodo, se vuelven a multiplicar y así sucesivamente. La multiplicación depende del voltaje aplicado a los dínodos, y del número de éstos, que suele ser once.

En las siguientes unidades los impulsos eléctricos ya producidos, se amplifican, se seleccionan y se registran.

Existen dos procedimientos de contaje: el diferencial y el integral. En el diferencial se cuentan solamente los

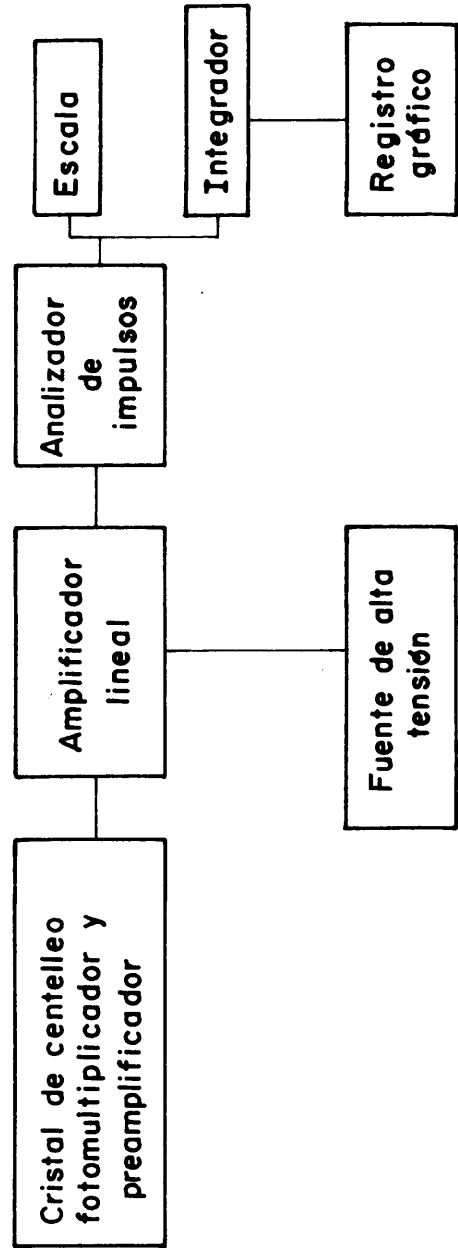
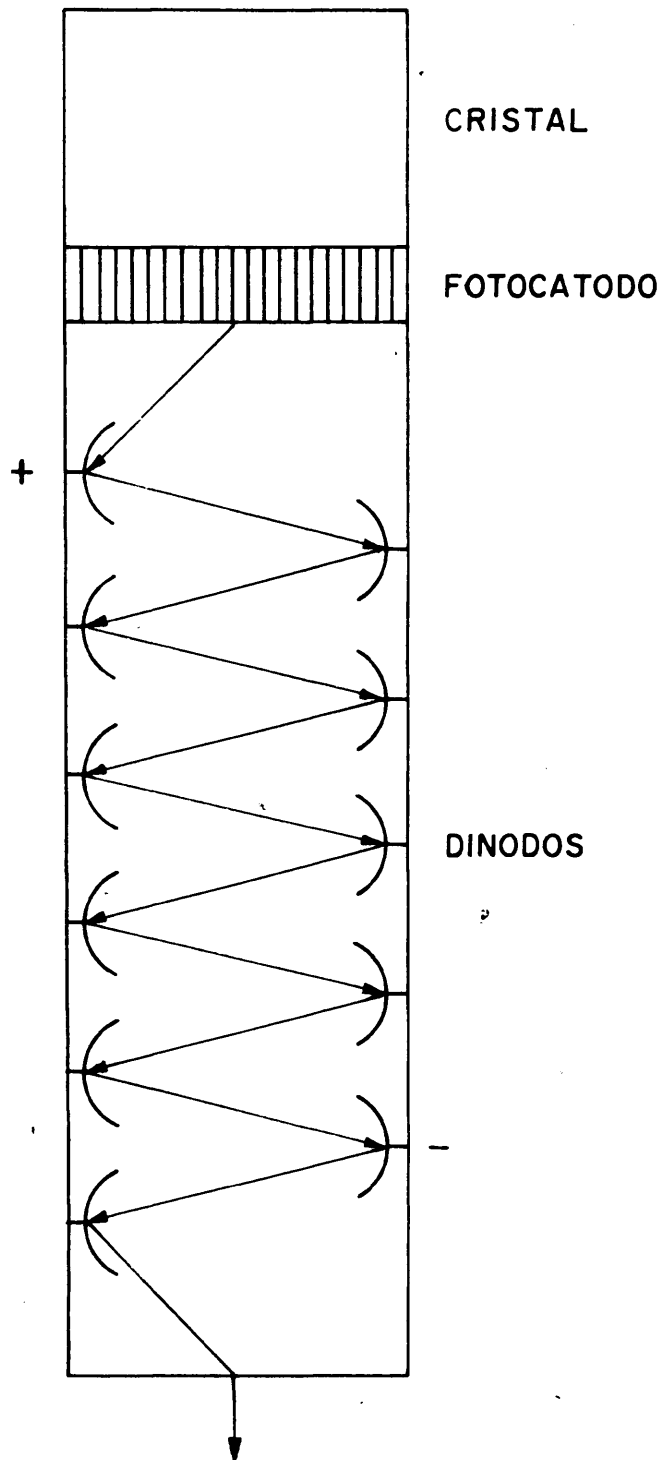


Fig. 8.- Esquema de un equipo de espectrometria



Factor de multiplicacion = 4^{10}

Diferencia de potencial entre el primer dinodo y el ultimo
1.500 voltios

Fig.9.- Esquema de un fotomultiplicador

impulsos que caen dentro del fotopico característico del radioelemento que se mide. El integral consiste en el recuento de todos los impulsos, tanto del fotopico como los debidos a la serie de interacciones que la radiación gamma produce con el cristal de INa(Tl) .

El contaje diferencial es selectivo en mezclas de radioisótopos pero tiene poca eficacia, mientras que el contaje integral no puede emplearse con mezclas de radioisótopos, a no ser que se desee contar la actividad total de la mezcla, sin embargo tiene mayor eficacia cuando solamente es un elemento aislado.

Procedimiento.

El aparato utilizado ha sido un espectrómetro automático gamma monocanal Philips PW-111.571, (figura 10) que permite realizar espectrometría gamma por los métodos de canal deslizante (ventana absoluta constante) y de canal fijo (ventana relativa constante), pudiéndose obtener con ambos métodos espectrogramas integrales y diferenciales. La exploración se puede realizar manual o automáticamente.

Consta de las siguientes unidades:

1. Detector de centelleo con cristal de pozo.
2. Unidad de Preamplificación PW-4071.
3. Unidad de Alta tensión PW-4025.
4. Unidad de Atenuación logarítmica PW-4073.
5. Unidad de Estabilización de tensión PW-4083/01.
6. Unidad de Amplificación lineal PW-4072.



FIGURA 10 - Analizador Phillips para la determinación analítica de trazadores $\beta\gamma$.

7. Unidad de Discriminación PW-4082.
8. Unidad de Exploración automática PW-4083/02.
9. Unidad de Cómputo PW-4032.
10. Unidad de Integración PW-4042/01.
11. Registro gráfico PR-4060H/13.

Las condiciones de operación han sido:

Constante de tiempo	100
Cuentas/segundo	0
Factor de multiplicación	Variable
Tiempo de exploración	Libre
Amplitud automática	100
Lectura de escala	Amplitud
Motor de registro	Stop
Discriminador	Threshold
Amplitud manual	12
Abertura de ventana	1
Atenuación lineal	∞ /0/0
Atenuación logarítmica	0,4/0,18/0,008
Alta tensión	1.050 voltios

Características técnicas del detector.

Cristal de INa EKCO tipo N-597 con orificio o pozo y protección de aluminio.

Dimensiones del cristal = 1 3/4" de diámetro por 2" de longitud.

Dimensiones del pozo = 2,5 cm. por 3,90 cm. de profundidad.

Duración del impulso = 1 microsegundo.

Fotomultiplicador Miniwatt-Dario tipo 153 AVP.

Diámetro del fotocátodo = 44 mm.

Sensibilidad luminosa del fotocátodo = 75 microamperios/lm.

Número de dínodos = 11

Sensibilidad anódica = 100 microamperios/lm.

Resolución para Cs-137 = 9 %.

Para la determinación de la actividad se han utilizado alícuotas de 1 ml. de muestra líquida, introducidas en viales de metacrilato provistas de tapón.

Las muestras se han contado durante 4 minutos descontando de cada una de ellas el fondo. Con cada serie de muestras se han llevado patrones de actividad similar, con el fin de comprobar cualquier anomalía.

El sistema de contaje seguido ha sido el integral, posible puesto que las muestras sólo contenían un radioelemento, a fin de obtener una mayor eficacia en la determinación. La eficacia del aparato para los distintos radioelementos ha estado comprendida entre el 20 y 30 % según los casos.

Precisión.

La desviación típica obtenida utilizando este sistema y calculada a partir de 33 muestras de Cs-137 con una actividad comprendida entre $1,5 \times 10^3$ y $7,39 \times 10^5$ d.p.m./ml., 0,0009 y 0,440 μ C/ml., ha sido 5 %.

Los espectros de los radioisótopos empleados, Cs-137, Sr-85, Ce-144, Zr-Nb-95 y Ru-106, vienen dados en las figuras 11, 12, 13, 14a, 14b y 15.

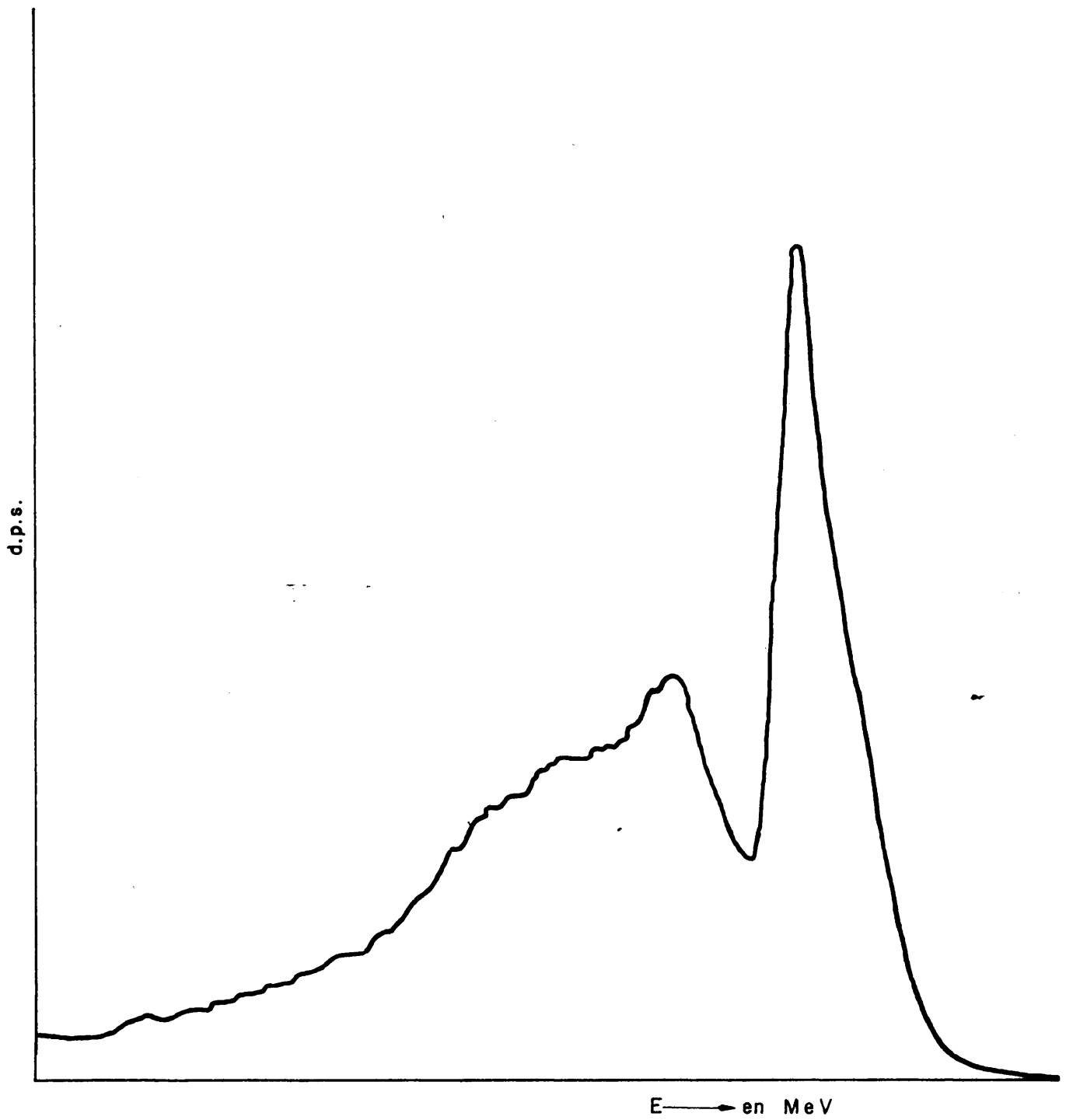


FIG.11.- ESPECTRO GAMMA DE Cs-137.

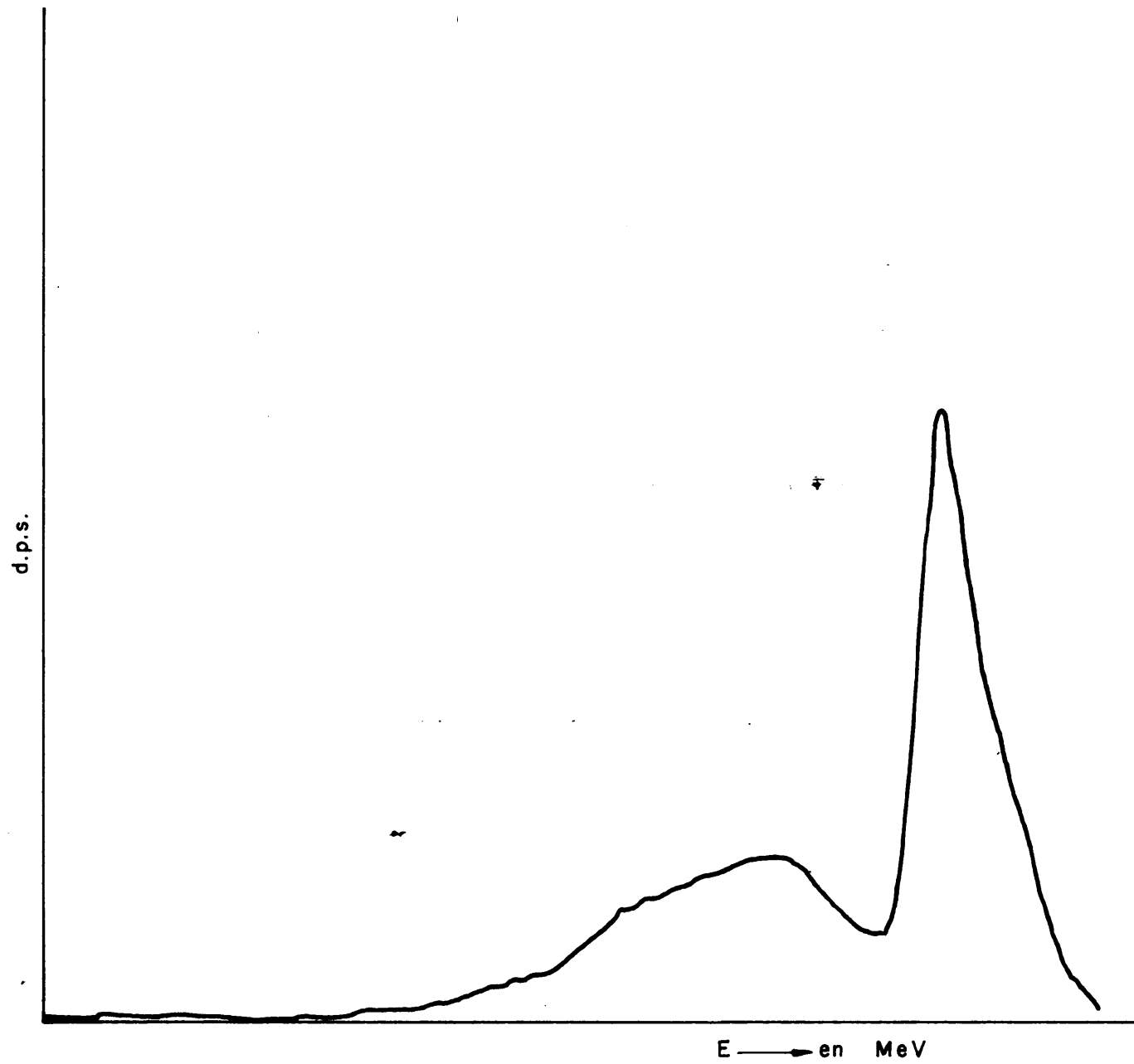


FIG. 12.- ESPECTRO GAMMA DE Sr-85.

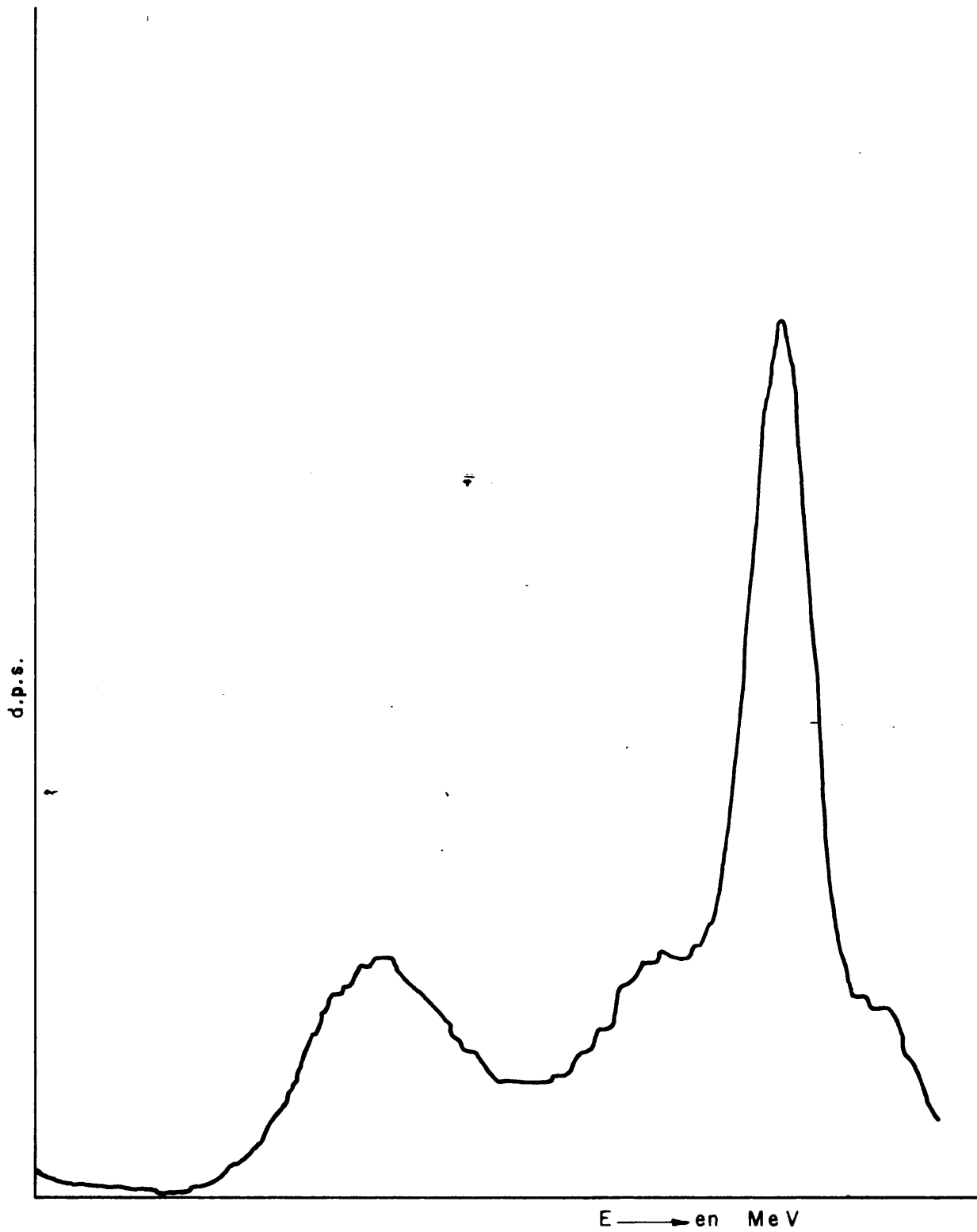


FIG.13.- ESPECTRO GAMMA DE Ce-144.

E → en MeV

FIG.14 a.-ESPECTRO GAMMA DE Zr-Nb-95.

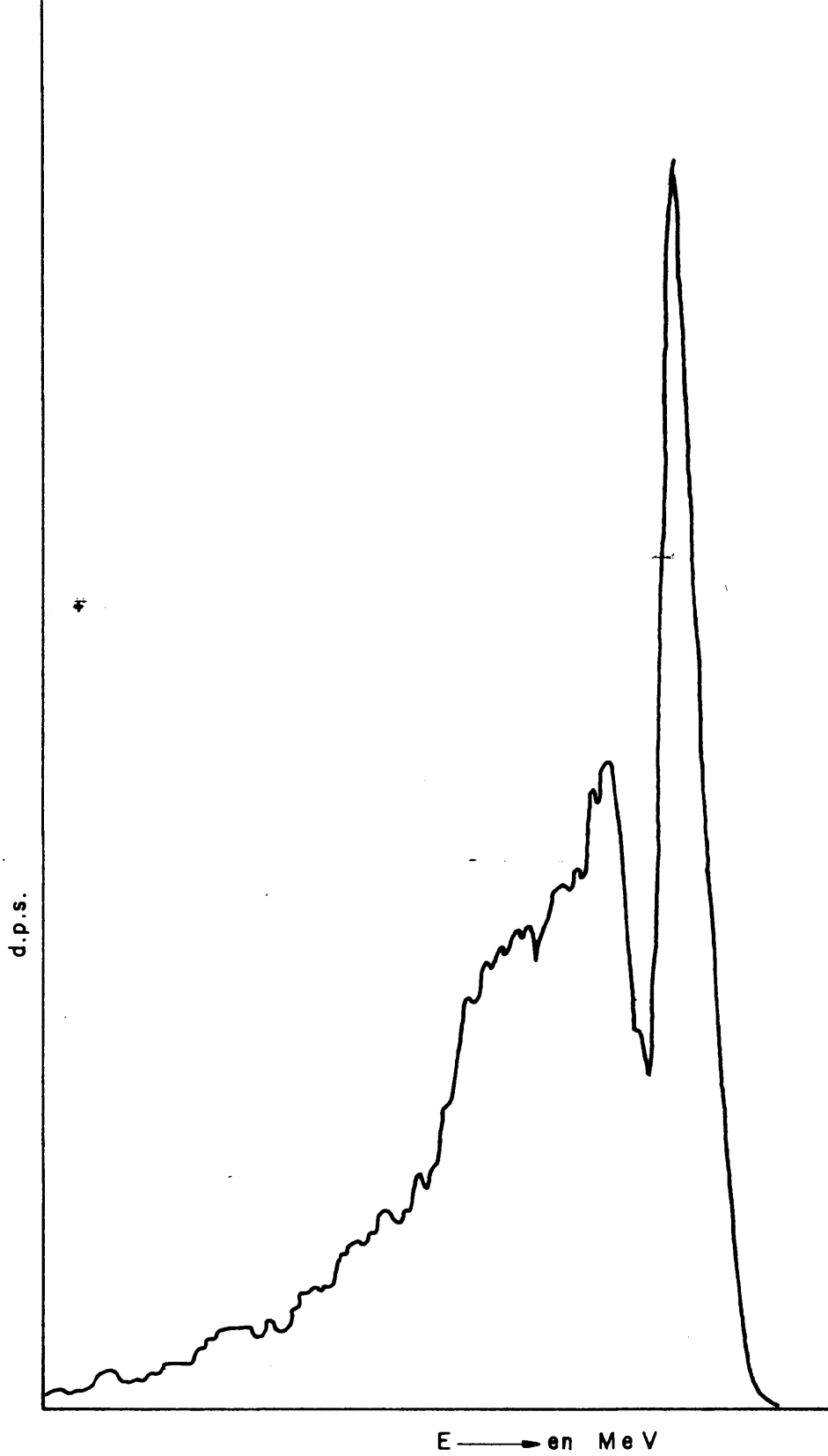


FIG.14b.-ESPECTRO GAMMA DE Zr-Nb-45.

E → en MeV

FIG.15.- ESPECTRO GAMMA DE Ru-106.

3.5. Análisis de aluminio.

Fundamento.

De entre los métodos ya normalizados para bajas concentraciones de aluminio, se desecharon aquéllos que por su larga realización tal como la extracción líquido-líquido del oxinato de aluminio no merecían la pena, ya que el problema que se ha presentado es el análisis de disoluciones puras.

Se ha elegido el basado en la detección del complejo de color rojo violeta del Al con eriocromocianina R (46) que absorbe a $575 \text{ m}\mu$. Es un método muy sensible, de coeficiente de estimación molar a pH 4,5 $\lambda = 40.000$.

Interferencias.

Dado que las soluciones a analizar van a ser únicamente de nitrato de aluminio en medio ácido nítrico no existe ninguna interferencia debida a iones extraños. Sin embargo se notó una notable variación de la absorción con el tiempo, siendo el óptimo entre 20 y 40 minutos después de la adición del tampón. No influye la coloración del indicador, ni un ligero exceso de ácido en el ajuste inicial pero sí el añadir la eriocromocianina sobre muestras alcalinas.

Procedimiento.

Se pipetea alícuotas en matraces de 25 ml., diluyéndose a unos 10 ml.

Se añade 1 gota de rojo de metilo.

Se neutraliza la disolución, primero con NH_4OH concentrado hasta color amarillo y luego con HCl 0,5 M hasta color rosa.

Se añade con pipeta 5 ml. de eriocromocianina R y se agita.

Se deja en reposo 15 minutos, se añaden 10 ml. de la solución tampón (acetato amónico + ácido acético ajustado a pH 5,9-6,0) y se agita de nuevo.

Se deja en reposo 10 minutos, y se afora a 50 ml. con agua destilada.

Se vuelve a dejar en reposo 10 minutos y se mide frente a blanco de reactivos, cuya cubeta de 1 cm. se renueva, cada 2 muestras leídas, a $\lambda = 575 \text{ m}$

Con cada serie se llevan 2 patrones duplicados de 20 y 25 μ de aluminio.

Precisión.

La desviación típica obtenida del análisis de 56 muestras ha sido $< 3 \%$.

3.6. Análisis de plutonio.

Las disoluciones de plutonio utilizadas en este trabajo han sido puras en unos casos y en otros disoluciones de uranio, plutonio y algunos productos de fisión, por lo que el método empleado para su determinación ha sido espectrometría alfa directa para las primeras y con una extracción previa para las demás.

3.6.1. Espectrometría alfa por contaje directo para soluciones acuosas.

Fundamento.

El plutonio es un emisor α y como tal puede analizarse utilizando un detector de centelleo específico para dichas partículas.

El fundamento es el mismo que en el caso de rayos γ . La partícula al incidir en el cristal produce un destello luminoso que el fotocátodo transforma en impulso eléctrico y este impulso se puede registrar en la escala conectada al detector.

Para la espectrometría α se utilizan cristales de SZn activados con Ag, la capa de SZn está depositada sobre una lámina de plexiglás.

El aparato utilizado consta de un fototubo modelo JEN DC-2, acoplado a una escala electrónica de base 10 con registro electromecánico para centenas, modelo JEN E-6A (fig. 16). La tensión de operación es de 1.400 voltios.

Interferencias.

Interfieren todos los emisores α . El uranio no causa molestia si su concentración en la alícuota es inferior a 0,4 miligramos.

Para los emisores β el número máximo admisible es de 10^7 c.p.m. Las sales en concentración superior a 5 g/l. en la alícuota interfieren por formar una corteza que absorbe las radiaciones α del plutonio.

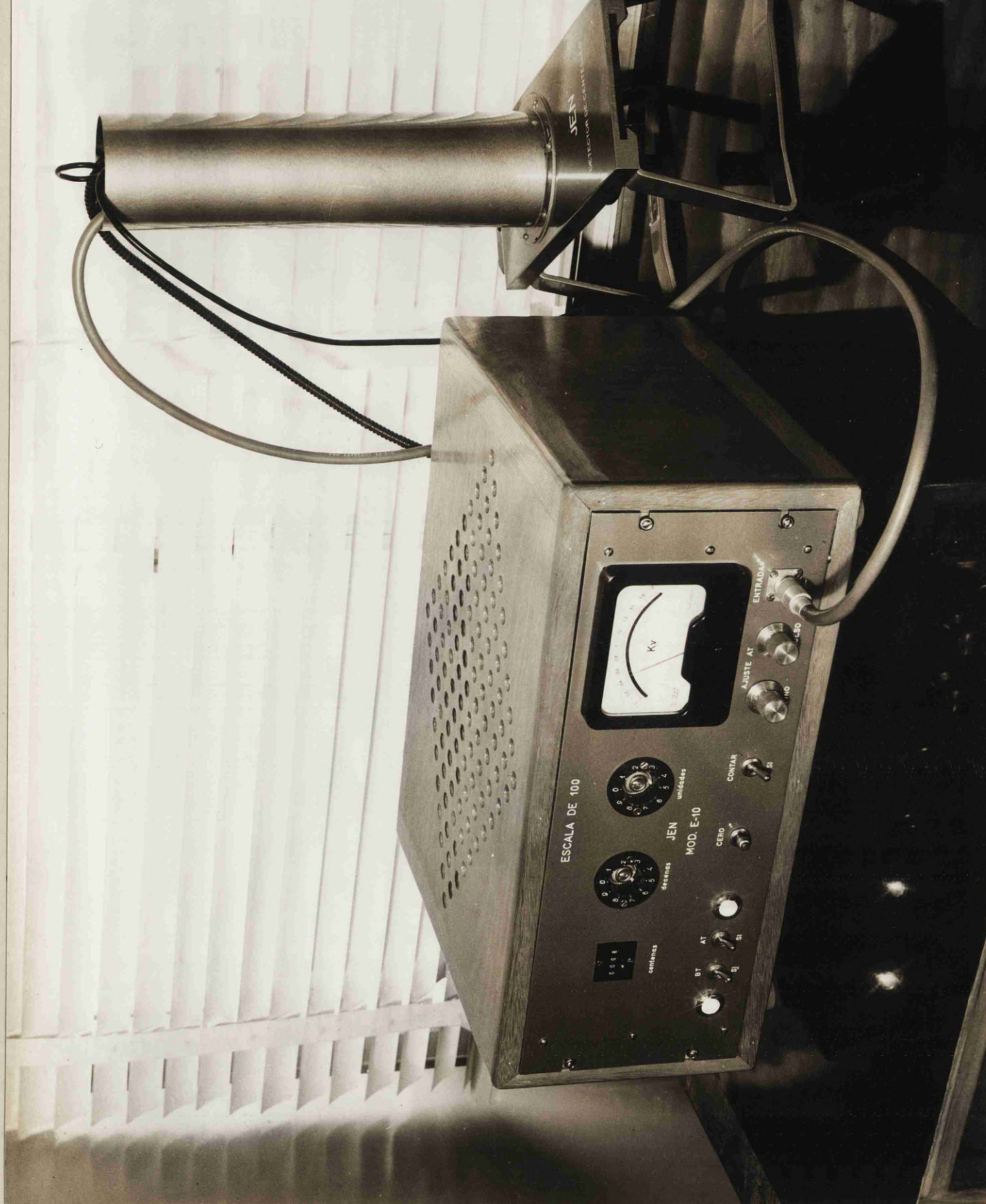


FIGURA 16 - Detector de centelleo empleado para la determinación analítica de plutonio.

Procedimiento.

En el centro de un vidrio de reloj se deposita una alícuota de 0,2 ml., que contenga entre 5×10^{-3} y 0,4 microgramos de plutonio. Para las muestras concentradas es necesaria una disolución previa.

Se evapora a sequedad bajo un epirradiador.

Se deja enfriar y se cuenta en el detector.

Precisión.

La desviación típica encontrada ha sido $< 5 \%$.

3.6.2. Espectrometría alfa con TTA en xileno para soluciones acuosas.

Fundamento.

El Pu(IV) forma un complejo con la tioniltrifluoracetona (TTA) en medio nítrico 0,5 a 1M, que es extraído cuantitativamente por el xileno. De la fase orgánica se deposita una alícuota en un vidrio de reloj. Se calcina y se determinan las c.p.m. alfa por contaje directo en un equipo calibrado. Este método no presenta interferencias, pues es específico para plutonio.

Procedimiento.

En un frasco de politeno de 60 ml. se ponen:

- Una alícuota de 1 a 5 ml. con más de 10^{-2} microgramos/ml. de Pu.

- Unos cristales de sulfamato ferroso (100 veces la concentración de Pu en la alícuota), y se agita suavemente.
- Unos cristales de nitrito sódico (100 veces la concentración de Pu en la alícuota), se vuelve a agitar.
- 40 ml. de HNO_3 0,5 M.
- 5 ml. de TTA al 3 % en xileno.

Se agita todo ésto fuertemente durante 15 minutos.

De la fase orgánica, se toman 0,1 ó 0,2 ml. y se depositan sobre un vidrio de reloj.

Se procede con ello como en el caso de muestras puras.

Precisión.

La desviación típica observada ha sido 5 %.

CAPITULO IV

EQUILIBRIOS DE CAMBIO DE ION EN SISTEMAS FORMADOS
POR CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-ION PROBLEMA.

4. EQUILIBRIOS DE CAMBIO DE ION EN SISTEMAS FORMADOS POR CAMBIADOR-ACIDO NITRICO-ION PROBLEMA.

4.1. Generalidades.

4.1.1. Introducción.

Para abordar el problema planteado, separación de uranio, plutonio y productos de fisión en medio nítrico, se ha iniciado un estudio sistemático de los datos de equilibrio en dicho medio de los iones U(VI), Pu(IV) y los principales productos de fisión con los cambiadores elegidos. Se ha seguido primero un método estático y después un método dinámico.

La difusión de los iones hasta alcanzar los grupos funcionales del cambiador es la etapa controlante en el proceso de intercambio iónico. Por tanto, las variables a estudiar deben ser aquéllas que logren aumentar la velocidad de difusión.

Una manera de aumentar la velocidad de difusión es favorecer el contacto entre las dos fases, líquida y sólida, mediante una buena agitación, que disminuya el espesor de la película de interfase y mantenga un alto grado de turbulencia.

Interviene también como factor importante en la difusión la concentración del ión que se difunde, bien el ión que va de la disolución al cambiador, o el que recorre el

camino inverso del cambiador a la disolución. El cambio es más rápido cuando el ión más veloz está inicialmente en el cambiador. En este trabajo se estudiará el efecto de las concentraciones, tanto del ión problema a fijar, como la del propio disolvente, ácido nítrico en nuestro caso.

Una característica esencial en el cambio de ión es la neutralidad eléctrica. Las cargas de los iones que salen del cambiador tienen que estar exactamente compensadas por las cargas de los iones que entran de la disolución. Luego habrá que tener en cuenta este hecho ya que existe un flujo de iones cargados eléctricamente.

Un campo eléctrico, en una disolución electrolítica produce una transferencia de iones. En una disolución de composición uniforme, la transferencia (J_i) de una especie arbitraria i en una dirección es proporcional al gradiente del potencial eléctrico, a la concentración c_i y a la valencia electroquímica z_i :

$$J_i = - U_i z_i c_i \text{ grad.}$$

El factor de proporcionalidad U_i se define como la movilidad electroquímica. Esta movilidad electroquímica está ligada al coeficiente de difusión individual por la ecuación de Nernst-Einstein.

$$U_i = \frac{D_i F}{RT}$$

Siendo: F = Constante de Fadaray.
 R = Constante de los gases.
 T = Temperatura absoluta.

Aunque esta relación es para disoluciones ideales, la experiencia ha demostrado que puede usarse con bastante aproximación incluso para los cambiadores iónicos.

Puede verse entonces la influencia de la temperatura en los fenómenos de cambio iónico y por tanto ésta será otra de las variables que se estudiarán en la presente investigación.

4.1.2. Experiencias previas.

Para comprobar la variación de volumen de disolución debida a la hidratación del cambiador y el posible error en el cálculo de la concentración de equilibrio por esta causa, se han hecho unos ensayos previos para determinarlo.

Las relaciones volumen de disolución/masa de cambiador (V/M) que se han tomado, 30 y 50, han sido los más usuales en estos casos y las que mejor convenían a efectos de análisis.

Tomando 10 ml. de disolución y 0,33 gr. de cambiador, Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass, y después de una prolongada agitación, se observó que el volumen había disminuido en 0,1 ml.

Cuando la relación V/M utilizada es 50:1 la disminución de volumen que se observó fué de 0,05 ml. Por tanto, el error del volumen es del 1 % en el primer caso y del 0,5 % en el segundo, inferior incluso al error de cualquier método analítico empleado.

4.1.3. Conclusiones.

Se han visto en los párrafos anteriores, las variables que influyen decisivamente en la operación de cambio de ión: tiempo de agitación, temperatura y concentración de soluto y disolvente. Existen también otras variables cuya influencia es menos marcada, pero que pueden intervenir en el proceso. En esta investigación este segundo grupo de variables, tales como tamaño de grano, relación V/M, tiempo de contacto, se han mantenido a valores constantes, así como el resto de las primeras variables, que no eran objeto de estudio en ese momento.

Luego concluyendo, en el caso de los ensayos de equilibrio se ha seguido el siguiente esquema de estudio para cada cuestión en particular.

- a) Influencia del tiempo de agitación.- Se ha estudiado la influencia del tiempo de agitación en el equilibrio, haciendo aumentar dicho tiempo desde unos pocos minutos hasta unas horas, lo suficiente para que dé dos o más resultados consecutivos iguales. En este caso se mantienen constantes:

1. El tamaño de grano del cambiador.
2. La relación V/M .
3. La velocidad de agitación.
4. La temperatura.
5. La concentración de disolvente.
6. La concentración de soluto.

b) Influencia de la temperatura.- Se ha estudiado la influencia de la temperatura en un intervalo de unos 40 grados alrededor de la temperatura ambiente, manteniendo constante:

1. El tamaño de grano del cambiador.
2. La relación V/M .
3. La velocidad de agitación.
4. El tiempo de agitación.
5. La concentración de disolvente.
6. La concentración de soluto.

c) Influencia de la concentración de disolvente.- En este apartado se ha investigado la influencia de la concentración de disolvente, ácido nítrico en nuestro caso, desde bajas concentraciones en ácido nítrico del orden de 0,1 M hasta concentraciones altas del orden de 7 M. Como constantes se tienen:

1. El tamaño de grano del cambiador.
2. La relación V/M .
3. La velocidad de agitación.
4. El tiempo de agitación.
5. La temperatura.
6. La concentración de soluto.

d) Influencia de la concentración de soluto.- Finalmente, y para completar el conocimiento sobre el equilibrio de cambio, se ha hecho un estudio de la influencia de la concentración de soluto en el mismo, manteniendo constantes:

1. El tamaño de grano del cambiador.
2. La relación V/M.
3. La velocidad de agitación.
4. El tiempo de agitación.
5. La temperatura.
6. La concentración de disolvente.

Hasta ahora, se ha hablado de influencias de determinadas variables en el equilibrio, sin haber llegado a mencionar la manera de representar este equilibrio. En este trabajo viene dado por el coeficiente de reparto, expresado como:

$$K_D = \frac{\text{mgr de ión problema/gr de cambiador}}{\text{mg ión/ml de disolución}}$$

En adelante, cada vez que se tenga que mencionar el equilibrio, se hablará de coeficiente de reparto y así vendrá expresado de igual manera en las gráficas.

4.2. Sistema Cambiador-Acido nítrico.

Se ha visto en la bibliografía que los cambiadores de tipo silíceo se trataban con ácido nítrico antes de su funcionamiento como tales. La explicación que, de este tratamiento previo da Arhland (32), es que es necesario hervir el cambiador con HNO_3 5M para saturar de una manera completa todos sus puntos activos, es decir, como estos cambiadores están inicialmente en la forma H^+ , se debe asegurar que sea ésa realmente su forma, e igual que con las resinas se les debe pasar un exceso de disolución que contenga una concentración alta del ión a saturar.

En este caso, se ha querido hacer un estudio más a fondo de este tratamiento y se ha visto la influencia, que sobre el coeficiente de reparto tienen las variables que se citan en el epígrafe 4.1.3.

4.2.1. Gel de sílice-Acido nítrico.

4.2.1.1. Introducción.

Inicialmente se empezaron una serie de ensayos con distintas marcas de Gel de Sílice: Merck, Ceca y obtenido en distintos laboratorios de la JEN para ver si su comportamiento con el ácido nítrico difería. Se observó que el coeficiente de reparto para cada uno de estos geles, permaneciendo idénticas las condiciones iniciales, era distinto. De momento se sacó la primera conclusión; para que los resultados fuesen reproducibles era imprescindible utilizar siempre el mismo gel. Como en el laboratorio resulta imprevisible el que se obtengan siempre exactamente las mismas condiciones de formación de gel, era mejor utilizar un cambiador comercial, en el que todas estas dificultades estaban solventadas. Se eligió como el más idóneo el de la casa alemana Merck en su modalidad para cromatografía < 200 mallas Tyler para los equilibrios estáticos.

4.2.1.2. Condiciones de operación.

Una vez elegido el cambiador, se fijaron las condiciones iniciales de trabajo. Con objeto de aumentar la superficie específica y por tanto facilitar el cambio se ha utilizado un tamaño de partícula muy pequeño < 200 mallas Tyler, La

cantidad de cambiador ha sido alrededor de 0,33 gr. para una cantidad de disolución de 10 ml. dando como resultado una relación V/M de 30:1.

Se analiza la disolución respecto al ión problema y se pesa exactamente el cambiador. Después las dos fases, sólida y líquida, se ponen en contacto en frasquitos de politeno de 20 ml. de capacidad. La mezcla ocupa en el frasco aproximadamente la mitad del volumen de éste, quedando espacio vacío suficiente para que pueda haber una buena agitación.

El frasco con la mezcla sólido-líquido se introduce en unos recipientes de polivinilo por los que circula libremente agua a una determinada temperatura. La función de este fluido es precisamente mantener a temperatura constante la mezcla durante todo el período de agitación.

Interrumpida la agitación, se dejan decantar las dos fases. La fase líquida se centrifuga para conseguir una separación total y se analiza respecto al ión problema. La diferencia entre los dos análisis constituye la cantidad de ión fijada en el cambiador.

4.2.1.3. Variables estudiadas.

Las variables estudiadas en este sistema han sido:

- a) Tiempo de agitación.
- b) Temperatura.
- c) Concentración de ácido nítrico.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Se ha querido comprobar el tiempo que tarda en saturarse el Gel de sílice con ácido nítrico a diferentes concentraciones. Para ello, manteniendo constante la temperatura e igual a 25°C, se ha ido variando los tiempos de agitación desde 15 puntos en adelante, y analizando después la fase líquida. Estos ensayos se han hecho a dos diferentes concentraciones iniciales para poder averiguar si en la velocidad de cambio influye la concentración de ácido nítrico. Considerando que tarda más en alcanzarse el equilibrio si la concentración en HNO₃ es baja, se han elegido disoluciones iniciales de molaridades $1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ y $1,20 \times 10^{-3} \text{ M}$ HNO₃.

Los valores obtenidos para los coeficientes de reparto (fig. 17 y tabla IV) son constantes a todo lo largo del intervalo de tiempos estudiado, lo que demuestra que el equilibrio se alcanza rápidamente y que la velocidad de cambio es por lo tanto alta.

- b) Efecto de la temperatura.- Anteriormente se ha visto que la temperatura es otra de las variables que influyen en la determinación de equilibrios de cambio iónico. Se ha estudiado su efecto sobre el coeficiente de reparto para una concentración en ácido nítrico de $1,6 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Aunque el tiempo de agitación necesario para llegar al equilibrio es pequeño, tal como se ha visto en el

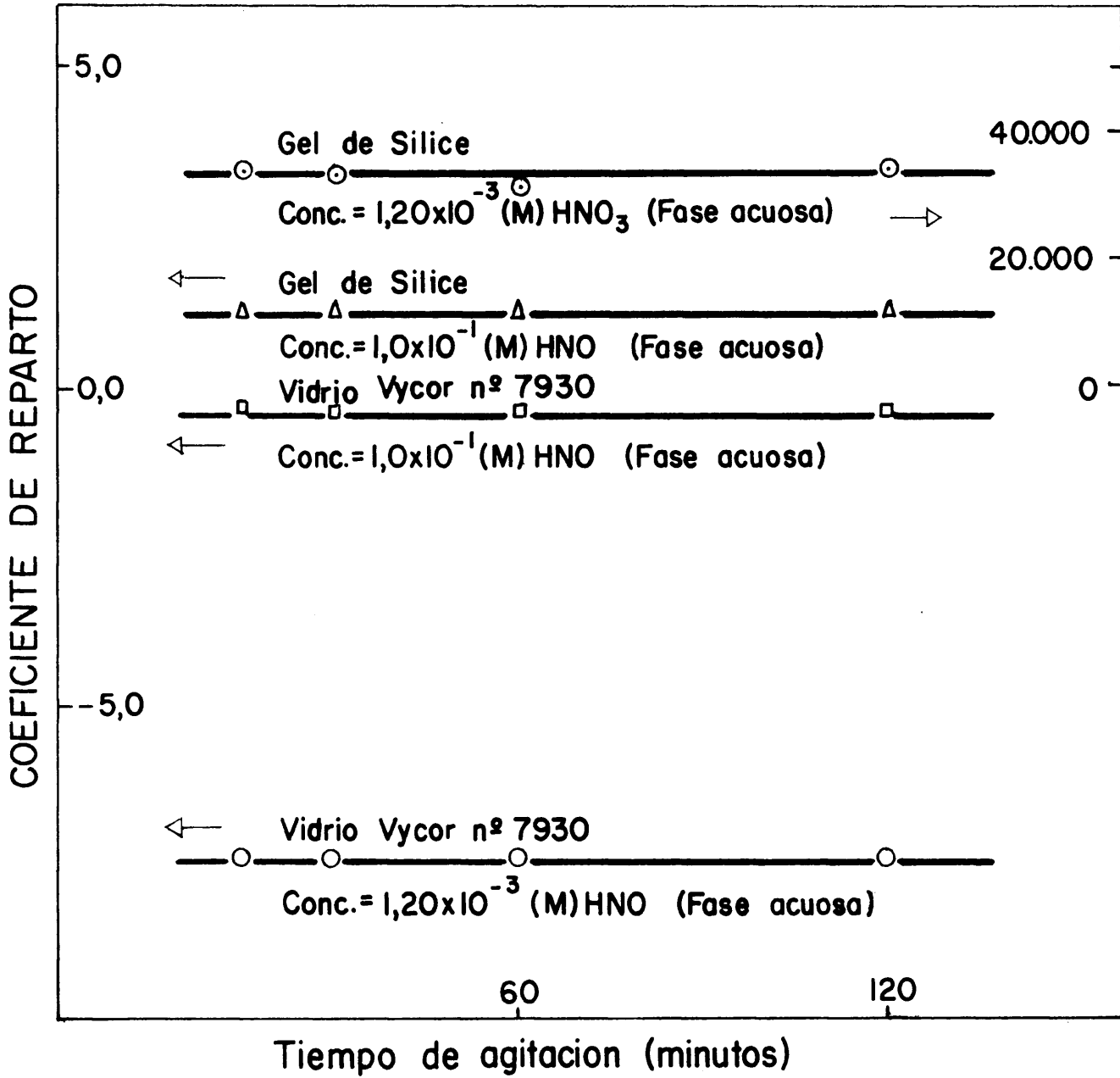


Fig. 17.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función del tiempo de agitación.
 Sistema: HNO_3 -Cambiador.
 Temperatura: 25°C .

TABLA IV

Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,33 gr. de cambiador)

Expe- rien- cia, num.	Tiem- po. min.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial meq/ml.	Concent. equilib. meq/ml.	H ⁺ rete- nido meq/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial meq/ml.	Concent. equilib. meq/ml.	H ⁺ rete- nido meq/gr.	Coefic. de re- parto.
1	15	1,02x10 ⁻¹	9,8x10 ⁻²	1,16x10 ¹	1,17	1,20x10 ⁻³	1,73x10 ⁻³	-1,3x10 ⁻²	-7,51
2	30	1,02x10 ⁻¹	9,8x10 ⁻²	1,16x10 ¹	1,17	1,20x10 ⁻³	1,73x10 ⁻³	-1,3x10 ⁻²	-7,51
3	60	1,02x10 ⁻¹	9,8x10 ⁻²	1,15x10 ¹	1,17	1,20x10 ⁻³	1,73x10 ⁻³	-1,3x10 ⁻²	-7,51
4	120	1,02x10 ⁻¹	9,8x10 ⁻²	1,16x10 ¹	1,17	1,20x10 ⁻³	1,73x10 ⁻³	-1,3x10 ⁻²	-7,51
5	15	1,20x10 ⁻³	1,0x10 ⁻⁶	3,4x10 ⁻²	3,4x10 ⁴	1,02x10 ⁻¹	1,03x10 ⁻¹	-4,0x10 ⁻²	-0,38
6	30	1,20x10 ⁻³	1,0x10 ⁻⁶	3,3x10 ⁻²	3,3x10 ⁴	1,02x10 ⁻¹	1,03x10 ⁻¹	-4,0x10 ⁻²	-0,38
7	60	1,20x10 ⁻³	1,0x10 ⁶	3,1x10 ⁻²	3,1x10 ⁴	1,02x10 ⁻¹	1,03x10 ⁻¹	-4,0x10 ⁻²	-0,38
8	120	1,20x10 ⁻³	1,0x10 ⁶	3,4x10 ⁻²	3,4x10 ⁴	1,02x10 ⁻¹	1,03x10 ⁻¹	-4,0x10 ⁻²	-0,37

apartado anterior, las muestras se han estado agitando durante 120 minutos, para que la temperatura alcanzara un régimen estacionario. Por otra parte, en todos los casos se ha tendido a operar con un gran margen de seguridad.

El intervalo de temperaturas ensayado ha sido de 20-50 °C. Se ha elegido este orden de valores por ser las más próximas a la temperatura ambiente y por tanto las más convenientes para trabajos en gran escala.

En la figura 18 y tabla V puede verse que, en este caso el valor del coeficiente de reparto para las distintas temperaturas permanece constante. No influye pues la temperatura en la saturación del Gel de sílice. Es normal que así suceda, ya que el ión H^+ es el más rápido, o dicho de otra manera, su movilidad es superior a la de cualquier otro ión por ser su coeficiente de difusión individual muy alto. Según se ha visto en la ecuación de Nernst-Einstein, si D_i tiene un valor alto, el variar un poco el término T , influirá poco en el valor final de la movilidad.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Con un tiempo de agitación de 120 minutos, por las mismas causas antes señaladas, y una temperatura de 25°C, se ha estudiado el efecto de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa, para valores que oscilan entre 10^{-3} y 0,5 M.

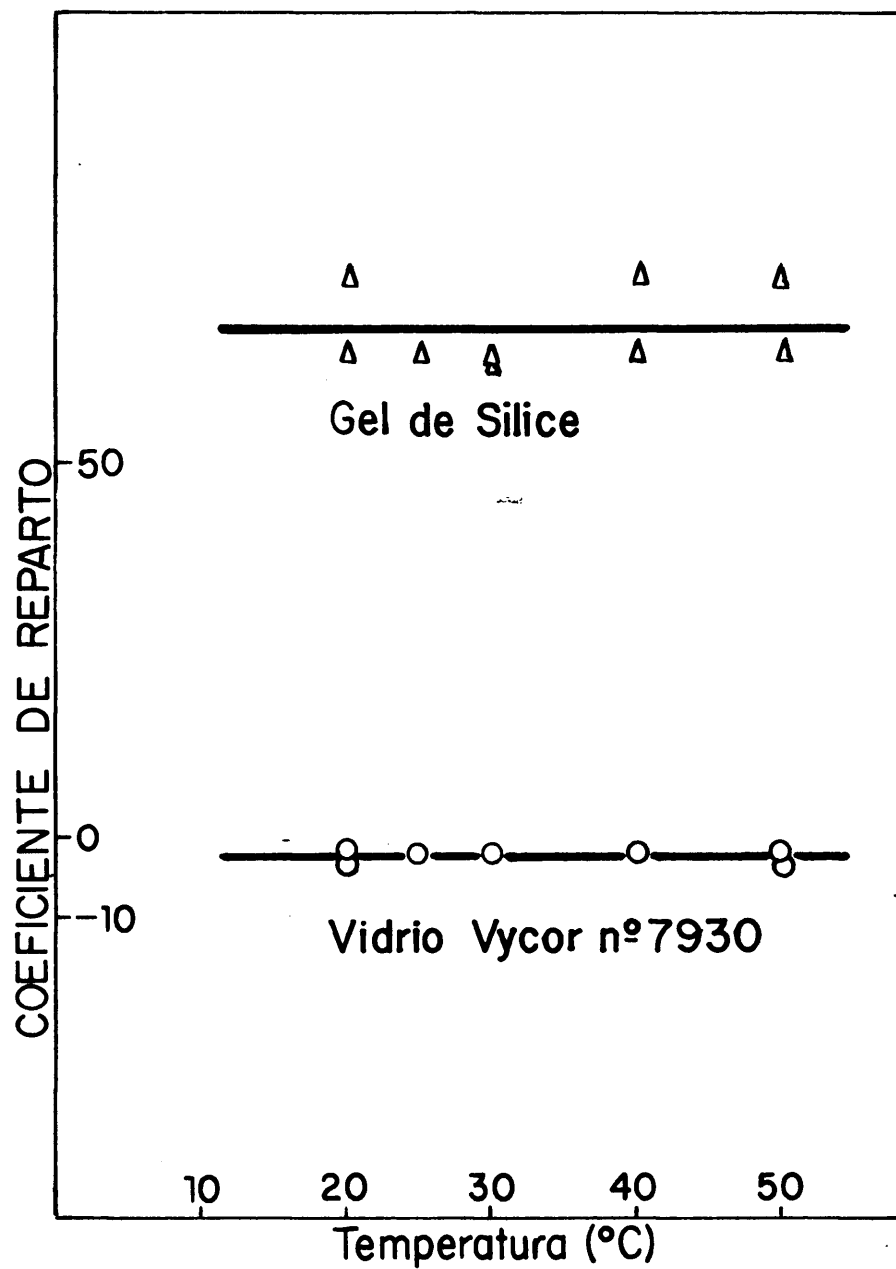


Fig. 18.- Variación del coeficiente de reparto (KD) en función de la temperatura.
 Sistema: HNO₃-Cambiador.
 Tiempo de agitación: 2 horas.
 Concentración de la fase acuosa:
 1,6 x 10⁻² M HNO₃.

TABLA V - Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico.

Tiempo de agitación: 2 horas.

Relación V/M 30/1 (10 ml. de disolución y 0,33 gr. de cambiador)

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura. °C	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial meq/ml.	concent. equilib. meq/ml.	H ⁺ rete- nido meq/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial meq/ml.	Concent. equilib. meq/ml.	H ⁺ rete- nido meq/gr.	Coefic. de re- parto
1	20	1,58x10 ⁻²	4,5x10 ⁻³	3,38x10 ¹	75,1	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
1'	20	1,58x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	3,25x10 ¹	65,0	1,58x10 ⁻²	1,78x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²	3,4
2	25	1,58x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	3,25x10 ¹	65,0	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
2'	25	1,58x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	3,25x10 ¹	65,0	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
3	30	1,58x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	3,25x10 ¹	65,0	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
3'	30	1,58x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	3,24x10 ¹	64,8	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
4	40	1,58x10 ⁻²	4,5x10 ⁻³	3,38x10 ¹	75,1	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
4'	40	1,58x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	3,24x10 ¹	64,8	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
5	50	1,58x10 ⁻²	5,0x10 ⁻³	3,24x10 ¹	64,8	1,58x10 ⁻²	1,70x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,1
5'	50	1,58x10 ⁻²	4,5x10 ⁻³	3,38x10 ¹	75,1	1,58x10 ⁻²	1,78x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²	3,4

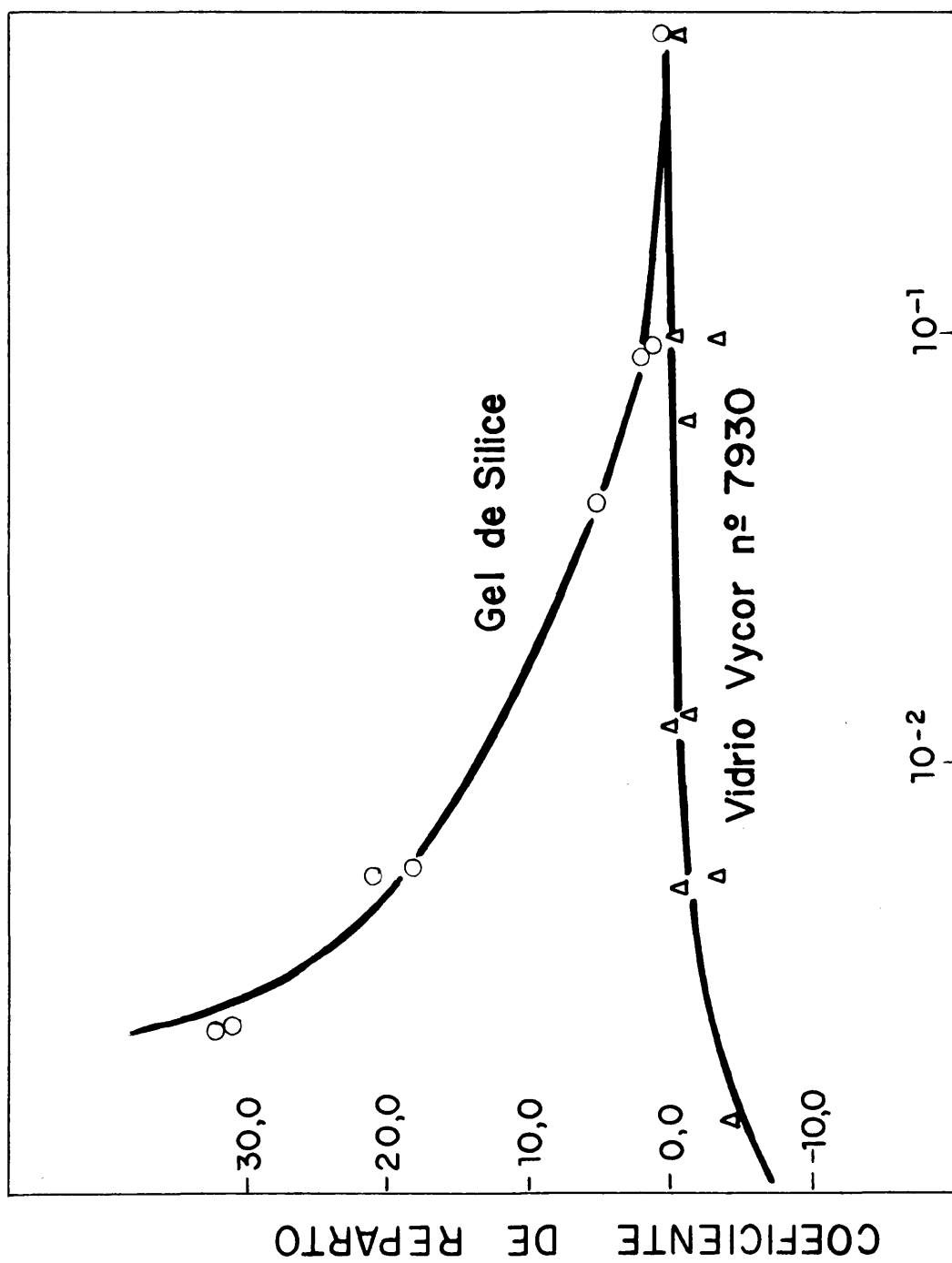
Como la determinación del coeficiente de reparto se realiza por diferencia en la concentración de ácido, medida en la fase acuosa antes y después de la operación, para valores superiores a $0,1 - 0,5 \text{ M HNO}_3$ no se ha encontrado, con los métodos experimentales de medida utilizados, variación en la concentración de ácido en la forma acuosa (fig. 19). A partir de este valor se ha considerado que el Gel de sílice está saturado, por lo tanto para el tratamiento previo necesario para los ensayos con otros iones se elegirá una concentración de ácido nítrico que sea superior a $0,5 \text{ M}$.

Para concentraciones menores de $0,1 \text{ M HNO}_3$ en la fase acuosa, el coeficiente de reparto para el Gel de sílice va aumentando considerablemente hasta alcanzar valores superiores a 10^4 para una concentración de equilibrio de 10^{-6} M HNO_3 (tabla VI).

4.2.2. Unfired Vycor Glass - Acido nítrico.

4.2.2.1. Introducción y consideraciones generales.-

Análogamente al caso del Gel de sílice, es conveniente el saturar con ácido nítrico el Unfired Vycor Glass para su empleo posterior como cambiador iónico. Se ha estudiado el sistema Unfired Vycor Glass-Acido nítrico para saber que concentración de HNO_3 es suficiente para saturarlo de iones H^+ , que van a ser los responsables del cambio.



Acido Nitrico en la fase acuosa (M)

Fig. 19.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la concentración de la fase acuosa ($\overline{M} \text{NO}_3\text{H}$).
 Sistema: HNO_3 -Cambiador.
 Tiempo de agitación: 2 horas.
 Temperatura: 25°C.

TABLA VI - Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador - Ácido nítrico.
 Tiempo de agitación: 2 horas.
 Temperatura: 25 °C.
 Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,33 gr. de cambiador)

Expe- rien- cia. Núm.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
	Concent. inicial meq/ml.	Concent. equilib. meq/ml.	H ⁺ rete- nido meq/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial meq/ml.	Concent. equilib. meq/ml.	H ⁺ rete- nido meq/gr.	Coefic. de re- parto
1	5,07x10 ⁻¹	5,04x10 ⁻¹	0,09	0,17	5,0x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻¹	-	-
1'	5,07x10 ⁻¹	5,06x10 ⁻¹	0,03	0,05	5,0x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻¹	-	-
2	9,77x10 ⁻²	9,12x10 ⁻²	0,19	2,08	1,02x10 ⁻¹	1,02x10 ⁻¹	-	-
2'	9,77x10 ⁻²	9,30x10 ⁻²	0,13	1,4	1,02x10 ⁻¹	1,03x10 ⁻¹	-0,04	-0,38
3	4,79x10 ⁻²	4,07x10 ⁻²	0,21	5,1	5,89x10 ⁻²	6,31x10 ⁻²	-0,12	-1,9
3'	4,79x10 ⁻²	4,07x10 ⁻²	0,21	5,1	5,89x10 ⁻²	6,31x10 ⁻²	-0,12	-1,9
4	9,55x10 ⁻³	5,62x10 ⁻³	0,12	21,3	1,26x10 ⁻²	1,26x10 ⁻²	-	-
4'	9,55x10 ⁻³	5,80x10 ⁻³	0,11	18,6	1,26x10 ⁻²	1,32x10 ⁻²	-0,02	-1,3
5	5,0x10 ⁻³	2,40x10 ⁻³	0,08	32,0	5,0x10 ⁻³	5,25x10 ⁻³	-0,01	-1,14
5'	5,0x10 ⁻³	2,45x10 ⁻³	0,08	31,0	5,0x10 ⁻³	5,60x10 ⁻³	-0,02	-3,20
6	1,15x10 ⁻³	1,0x10 ⁻⁶	0,034	3,4x10 ⁴	1,26x10 ⁻³	1,48x10 ⁻³	-0,01	-4,0
6'	1,15x10 ⁻³	1,0x10 ⁻⁶	0,033	3,3x10 ⁴	1,26x10 ⁻³	1,48x10 ⁻³	-0,01	-4,0

Como el Unfired Vycor Glass ha sido suministrado en forma de ladrillos compactos, es imprescindible hacer una molienda previa y un posterior tamizado de este material. La fracción escogida para estos ensayos de equilibrio estático es la comprendida entre 100 y 200 mallas Tyler.

4.2.2.2. Condiciones de operación.

Las condiciones iniciales de operación han sido las mismas que en el epígrafe 4.2.1.2.

4.2.2.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Las concentraciones iniciales de ácido nítrico en la fase acuosa elegidas han sido $1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ y $1,20 \times 10^{-3} \text{ M}$. Durante todo el tiempo que ha durado el ensayo la temperatura, de 25°C, ha permanecido constante. Los tiempos de agitación se han ido variando a partir de 15 minutos y hasta 120. Al comprobar analíticamente que los resultados de los coeficientes de reparto han sido iguales en todos los casos, no se ha seguido aumentando el tiempo de contacto entre las dos fases (fig. 16 y tabla IV).

Como con el Gel de sílice, lo que era de esperar dada la similitud de ambos materiales, el equilibrio para iones H^+ se alcanza rápidamente. Estos resultados vienen a corroborar lo expuesto anteriormente acerca de la movilidad y el coeficiente de difusión individual de estos iones. En esta velocidad de cambio,

influye también el tamaño de ión que penetra en el cambiador. Dado su pequeño radio iónico el ión H^+ será por tanto aquél con el que antes se consiga el equilibrio.

- b) Efecto de la temperatura.- El tiempo de agitación que se ha dado a las fases para el estudio del efecto de la temperatura ha sido de 120 minutos y la concentración inicial de ácido nítrico en la fase acuosa de $1,6 \times 10^{-2}$ M. En el intervalo estudiado, de 20 a 50°C, se ha podido comprobar (fig. 18 y tabla V), que el coeficiente de reparto permanece constante y con valores ligeramente negativos.
- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Las condiciones iniciales de trabajo han sido temperatura constante e igual a 25°C, tiempo de agitación 120 minutos y el intervalo de concentraciones de ácido nítrico en la fase acuosa estudiado de 10^{-3} a 0,5 M. El coeficiente de reparto, se mantiene prácticamente nulo, pero para concentraciones menores de 10^{-2} decrece dando resultados negativos. Estos valores negativos del coeficiente de reparto observados a lo largo del estudio de todo el sistema indican que en el cambiador hay hidrólisis, por eso el pH del medio después del contacto entre las dos fases, sólido y disolución nítrica, disminuye. (Figura 19 y tabla VI).

4.2.3. Discusión de los resultados.

Terminado el estudio del sistema Cambiador-Acido nítrico, se puede considerar lo siguiente: la velocidad con que entran los iones H^+ en el cambiador es muy alta, el equilibrio se alcanza rápidamente con poco tiempo de contacto. La temperatura no influye en los valores del coeficiente de reparto. Sin embargo la concentración sí tiene una marcada influencia, y al ir aumentando los valores del coeficiente de reparto, tienden a 0, lo que indica que al poner en contacto ambos materiales con una disolución nítrica fuerte se saturan rápidamente todos sus puntos activos y el cambiador está en condiciones óptimas para su funcionamiento como tal.

Para el estudio de los demás sistemas cambiadores, antes de su empleo, deberán seguir el siguiente tratamiento: una cantidad de sólido, aproximadamente 10 gr. se coloca en un embudo de vidrio, sobre un matraz aforado; se deja gotear a través de él un litro de ácido nítrico 5 M, de manera que el sólido esté siempre cubierto por una capa de líquido para evitar que pueda secarse por alguna parte y se formen canales, impidiendo que parte de él llegue en algún momento a no estar en contacto con el líquido. Cuando todo el nítrico ha pasado, se lava con agua, para eliminar el exceso, hasta un pH aproximadamente 4-5.

Una vez lavado, se seca en estufa durante 24 horas a 105 °C, y queda preparado para ser utilizado.

4.3. Sistema Cambiador-Acido Nítrico-Uranio.

La importancia del uranio reside en que puede ser utilizado como combustible nuclear. Ahora bien, en el reactor no todo el uranio se ha fisionado, debido a la disminución de reactividad y a la pérdida de las propiedades estructurales de las unidades que integran la carga del combustible. Además, en la fisión nuclear se forman elementos isótopos estables y radiactivos, algunos de los cuales son aprovechables industrialmente y susceptibles de aislar.

Para ello lo primero que hay que hacer es disolver ese combustible ya irradiado. En el líquido procedente de la disolución el uranio constituye el principal macrocomponente, puesto que como ya se ha señalado no todo él ha sufrido la fisión nuclear.

Es necesario entonces estudiar el comportamiento del uranio con los cambiadores.

Para los estudios de equilibrio del uranio con Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass, se ha utilizado una disolución de nitrato de uranilo, producida a partir de nitrato de uranilo cristalizado con 6 moléculas de agua y de pureza nuclear, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Se hizo una disolución patrón de 400 gr. U/l. y 0 M en HNO_3 y de ahí se fueron tomando las alícuotas para las concentraciones menores que han sido necesarias.

Para agitar las dos fases, sólida y líquida, se ha utilizado el aparato ya citado.

La diferencia entre el análisis de ión uranilo antes y después de la operación ha sido el uranio fijado en los cambiadores.

4.3.1. Gel de Sílice-Acido Nítrico-Uranio.

4.3.1.1. Introducción.

Existen algunos datos sobre fijación de uranio en Gel de sílice a concentraciones bajas en ácido nítrico, más como el problema que en este trabajo se plantea es el de la posible separación de uranio, plutonio y productos de fisión bien en el líquido de salida del disolvedor de los elementos combustibles o en la disolución que procede de los mezcladores-sedimentadores después de una primera etapa de extracción, las condiciones de acidez que se presentan en estos casos son superiores a las estudiadas por otros investigadores.

Interesa saber ahora, los valores de los coeficientes de reparto para uranio, pero a una acidez mínima de 0,1 M en ácido nítrico.

4.3.1.2. Condiciones de operación.

Ya se ha señalado anteriormente, que el Gel de sílice debe sufrir un tratamiento con ácido nítrico antes de su empleo como cambiador así, los resultados obtenidos son reproducibles, cosa que no sucedería si se emplease tal como se recibe de fábrica.

El tamaño de partícula que va a ser empleado en los ensayos es 200 mallas Tyler y la relación volumen de disolución/masa de cambiador va a ser constante e igual a 30:1.

El resto de las variables permanecerán constantes, en el caso de no ser ellas mismas el objeto de estudio.

Para las demás operaciones, agitación, decantación y centrifugación, se seguirán las mismas indicaciones del apartado 4.2.1.2.

4.3.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Se han calculado los coeficientes de reparto, ensayando diversos tiempos de contacto para una concentración inicial de 0,01 g. U/l. 0,1 M HNO_3 en la fase acuosa. La temperatura, mantenida constante, ha sido de 25°C. A esta concentración de ácido nítrico, la carga de uranio en el Gel de sílice ha sido nula, incluso hasta un tiempo de 4 horas, tal como puede apreciarse en la tabla VII, obteniéndose valores para el coeficiente de reparto nulos o ligeramente negativos, cayendo estos últimos dentro del error analítico tolerado.

- b) Efecto de la temperatura.- Dado que los coeficientes aún a tiempos de contacto altos eran nulos, se ensayaron diversas temperaturas, de 25-50°C, para ver si ésta influía en el sentido de aumentar o mejor iniciar, la fijación de uranio en el Gel de sílice.

TABLA VII - Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Uranio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M. 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia.	Tiem- po.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial mg/l.	Concent. equilib. mg/l.	U rete- nido mg/l.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial mg/l.	Concent. equilib. mg/l.	U rete- nido mg/l.	Coefic. de re- parto.
1	30	$1,01 \times 10^3$	$1,01 \times 10^3$	-	-	$1,04 \times 10^3$	$1,02 \times 10^3$	0,6	$5,8 \times 10^{-4}$
2	60	$1,01 \times 10^3$	$1,04 \times 10^3$	-0,90	$-3,8 \times 10^4$	$1,04 \times 10^3$	$1,02 \times 10^3$	0,6	$5,8 \times 10^{-4}$
3	120	$1,01 \times 10^3$	$1,02 \times 10^3$	-0,30	$-1,0 \times 10^4$	$1,04 \times 10^3$	$1,02 \times 10^3$	0,6	$5,8 \times 10^{-4}$
4	240	$1,01 \times 10^3$	$1,02 \times 10^3$	-0,30	$-1,0 \times 10^4$	$1,04 \times 10^3$	$1,03 \times 10^3$	0,3	$2,9 \times 10^{-4}$

La concentración de ácido nítrico ha sido 0,1 M como tiempo de agitación se han elegido 120 minutos, suficientes para conseguir una temperatura estable. Los resultados que se han obtenido indican que tampoco en estos casos existe una carga de uranio en el cambiador, tal como puede apreciarse en la tabla VIII.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico y de uranio.- Siguiendo con el mismo tiempo de agitación de 120 minutos y una temperatura de 25°C, se han efectuado dos series de ensayos a 0,1 y 0,5 M HNO₃ respectivamente y variando la concentración inicial de uranio en la fase acuosa de 0,01 - 10 gr. U/l. Tanto en una serie como en otra no se ha obtenido ningún resultado que cambiase lo ya expuesto, tabla IX. El uranio no es capaz de cambiarse por el ión H⁺ en las condiciones de acidez empleadas, aún cuando sean favorables otras magnitudes tales como la carga eléctrica, mucho tiempo de contacto, etc.

4.3.2. Unfired Vycor Glass-Acido Nítrico-Uranio.

4.3.2.1. Introducción.

Se han repetido las experiencias, utilizando en este caso el otro cambiador, Unfired Vycor Glass, con un tamaño 100-200 mallas.

TABLA VIII - Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Uranio.

Tiempo de agitación: 2 horas.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura °C	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial mg/l.	Concent. equilib. mg/l.	U rete- nido mg/l.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial mg/l.	Concent. equilib. mg/l.	U rete- nido mg/l.	Coefic. de re- parto.
1	20	1,01x10 ³	1,0x10 ³	0,3	3,0x10 ⁻⁴	1,04x10 ³	0,99x10 ³	1,2	1,20x10 ⁻³
1'	20	1,01x10 ³	1,01x10 ³	-	-	1,04x10 ³	1,01x10 ³	0,8	0,79x10 ⁻³
2	25	1,01x10 ³	1,01x10 ³	-	-	1,04x10 ³	0,99x10 ³	1,2	1,20x10 ⁻³
2'	25	1,01x10 ³	1,01x10 ³	-	-	1,04x10 ³	0,98x10 ³	1,6	1,62x10 ⁻³
3	30	1,01x10 ³	1,01x10 ³	-	-	1,04x10 ³	0,99x10 ³	1,2	1,20x10 ⁻³
3'	30	1,01x10 ³	1,00x10 ³	0,3	3x10 ⁻⁴	1,04x10 ³	0,98x10 ³	1,6	1,62x10 ⁻³
4	40	1,01x10 ³	1,02x10 ³	0,3	-3x10 ⁻⁴	1,04x10 ³	0,99x10 ³	1,2	1,20x10 ⁻³
4'	40	1,01x10 ³	1,00x10 ³	0,3	3x10 ⁻⁴	1,04x10 ³	0,98x10 ³	1,6	1,62x10 ⁻³
5	50	1,01x10 ³	1,02x10 ³	0,3	-3x10 ⁻⁴	1,04x10 ³	0,99x10 ³	1,2	1,20x10 ⁻³
5'	50	1,01x10 ³	1,02x10 ³	0,3	-3x10 ⁻⁴	1,04x10 ³	1,01x10 ³	0,8	0,79x10 ⁻³

4.3.2.2. Condiciones de operación.

Las condiciones iniciales de operación han sido en todo iguales a las del epígrafe 4.3.1.2.

4.3.2.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Se han calculado los coeficientes de reparto para tiempos de contacto que oscilan entre 30-240 minutos, manteniendo la temperatura a 25°C y siendo la concentración inicial 1,04 gr. U/l., y 0,1 M HNO_3 .

Como puede observarse en la tabla VIII, los valores obtenidos han sido prácticamente nulos.

- b) Efecto de la temperatura.- Manteniendó las mismas concentraciones en uranio y ácido nítrico y para un tiempo de agitación de 120 minutos, se ha variado la temperatura entre 20 y 50°C.

Los resultados obtenidos (tabla VIII), indican que tampoco en este caso ha hábido una carga apreciable de uranio en el cambiador.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico y de uranio.- Con una temperatura de 25°C y un tiempo de agitación de 120 minutos, se han hecho ensayos con dos series de disoluciones a 0,1 y 0,5 M en ácido respectivamente. Las concentraciones iniciales de uranio han variado en ambos casos de 0,01 a 10 gr. U/l. Como puede verse en la tabla IX los resultados obte-

TABLA IX -

Variación del coeficiente de reparto en función de las concentraciones de ácido nítrico y uranio.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Uranio.

Tiempo de agitación: 2 horas.

Temperatura: 25°C.

Relación V/A: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia.	Conc. U gr/l.	Gel de Sílice						
		0,1 <u>L</u> HNO ₃			0,5 <u>M</u> HNO ₃			
Núm.	Concent. inicial mg/l.	Concent. equilib. mg/l.	U rete- nido mg/g.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial mg/l.	Concent. equilib. mg/l.	U rete- nido mg/g.	Coefic. de re- parto.
1	9,50x10 ³	9,50x10 ³	-	-	9,75x10 ³	9,75x10 ³	-	-
1'	9,50x10 ³	9,50x10 ³	-	-	9,75x10 ³	9,84x10 ³	-	-
2	4,68x10 ³	4,78x10 ³	-	-	4,72x10 ³	4,85x10 ³	-	-
2'	4,68x10 ³	4,91x10 ³	-	-	4,72x10 ³	4,88x10 ³	-	-
3	8,99x10 ²	9,50x10 ²	-	-	9,41x10 ²	9,41x10 ²	-	-
3'	8,99x10 ²	9,33x10 ²	-	-	9,41x10 ²	9,75x10 ²	-	-
4	5,05x10 ²	5,22x10 ²	-	-	4,73x10 ²	4,80x10 ²	-	-
4'	5,05x10 ²	4,88x10 ²	0,25	5,12x10 ⁻⁴	4,73x10 ²	4,94x10 ²	-	-
5	1,00x10 ²	1,17x10 ²	-	-	0,98x10 ²	1,01x10 ²	-	-
5'	1,00x10 ²	1,37x10 ²	-	-	0,98x10 ²	1,05x10 ²	-	-

... / ...

TABLA IX - Continuación)

6	5,00x10 ¹	6,20x10 ¹	-	-	4,70x10 ¹	7,20x10 ¹	-	-
6'	5,00x10 ¹	7,40x10 ¹	-	-	4,70x10 ¹	4,10x10 ¹	0,10	2,50x10 ⁻³
7	1,30x10 ¹	1,40x10 ¹	-	-	1,80x10 ¹	1,10x10 ¹	0,11	1,00x10 ⁻²
7'	1,30x10 ¹	1,20x10 ¹	0,02	1,66x10 ⁻³	1,80x10 ¹	2,60x10 ¹	-	-
Unfired Vycor Glass								
1	9,50x10 ³	9,33x10 ³	2,60	2,78x10 ⁻⁴	9,75x10 ³	9,67x10 ³	1,20	1,24x10 ⁻⁴
1'	9,50x10 ³	8,82x10 ³	10,10	1,14x10 ⁻³	9,75x10 ³	9,75x10 ³	-	-
2	4,68x10 ³	4,83x10 ³	-	-	4,72x10 ³	4,76x10 ³	-	-
2'	4,68x10 ³	4,86x10 ³	-	-	4,72x10 ³	4,76x10 ³	-	-
3	8,99x10 ²	0,94x10 ³	-	-	9,41x10 ²	1,13x10 ³	-	-
3'	8,99x10 ²	1,38x10 ³	-	-	9,41x10 ²	1,02x10 ³	-	-
4	5,05x10 ²	4,88x10 ²	0,17	3,48x10 ⁻⁴	4,73x10 ²	5,13x10 ²	-	-
4'	5,05x10 ²	5,86x10 ²	-	-	4,73x10 ²	5,04x10 ²	-	-
5	1,00x10 ²	1,13x10 ²	-	-	0,98x10 ²	1,02x10 ²	-	-
5'	1,00x10 ²	1,03x10 ²	-	-	0,98x10 ²	1,02x10 ²	-	-
... / ...								

TABLA IX - (Continuación)

... / ...

6	$5,00 \times 10^1$	$4,80 \times 10^1$	0,03	$6,00 \times 10^{-4}$	$4,70 \times 10^1$	$4,50 \times 10^1$	0,02	$4,44 \times 10^{-4}$
6'	$5,00 \times 10^1$	$4,40 \times 10^1$	0,09	$2,25 \times 10^{-4}$	$4,70 \times 10^1$	$4,70 \times 10^1$	-	-
7	$1,30 \times 10^1$	$1,50 \times 10^1$	-	-	$1,80 \times 10^1$	$1,10 \times 10^1$	0,11	$1,00 \times 10^{-2}$
7'	$1,30 \times 10^1$	$1,40 \times 10^1$	-	-	$1,80 \times 10^1$	$1,50 \times 10^1$	0,05	$3,37 \times 10^{-4}$

nidos para los coeficientes de reparto han sido lo suficientemente bajos como para considerarse nulos.

4.3.3. Discusión de los resultados.

Vistos los datos de los coeficientes de reparto, se puede considerar que el uranio en las condiciones estudiadas no se fija en ninguno de los dos cambiadores. Los valores negativos que se observan en las tablas corresponden a valores de la concentración de equilibrio que se separan de los de la concentración inicial en menos de un 2 %. Entran por consiguiente, dentro del error analítico de las determinaciones de uranio, efectuado bien por el método espectrofotométrico, o por el volumétrico.

Se observó que para el caso del Unfired Vycor Glass, los valores de los coeficientes de reparto eran más frecuentemente positivos, aunque también muy pequeños. Sin embargo el sólido después del contacto con la fase líquida quedaba con un ligero tono amarillento, lo que no le ocurría al Gel de sílice.

Con objeto de averiguar si se fijaba algo de uranio en el cambiador, o bien era simplemente que la disolución quedaba impregnando al sólido, se hicieron unos ensayos en columna, para poder efectuar un balance global de materia, lavando el cambiador con agua después del paso de nitrato de uranilo.

Para ello, se utilizaron unas columnas de vidrio Pyrex de 120 mm. de altura y 1,30 mm. de diámetro interno y

se procedió de la siguiente manera:

A través de la columna cargada, con 2 ml. de lecho de cambiador, se pasan inicialmente 100 ml. de HNO_3 0,1 M. Una vez saturado, se pasan 100 ml., medidos con exactitud, de una disolución de nitrato de uranilo de concentración 0,986 gr. U/l. y 0,1 M en HNO_3 . El tiempo de contacto entre las fases ha sido de 4 minutos, correspondiendo a este tiempo una velocidad de paso del líquido de 0,32 ml/m/cm².

Terminada la carga, se añaden otros 100 ml. de agua destilada, a la misma velocidad, que son suficientes para que el color amarillo del sólido desaparezca.

Los líquidos de carga y lavado se recogen juntos. El volumen total obtenido ha sido 195 ± 1 ml.

La concentración del efluente ha sido 0,507 g. U/l. Haciéndose un balance global para uranio, se tiene:

mg. de uranio en la alimentación

$$\frac{986 \times 10^{-2}}{10^3} \dots\dots\dots 98,6 \text{ mg.}$$

mg. uranio en el efluente

$$\frac{507 \times 195}{10^3} \dots\dots\dots 98,8 \text{ mg.}$$

La concordancia entre ambos resultados es muy buena, pues la diferencia entre ellos es menor de un 0,2 %.

Por tanto, se puede asegurar después de esta última experiencia que en el cambiador no se fija nada de uranio, lo cual es de gran interés para separar el uranio del resto de los componentes de la disolución de los elementos combustibles irradiados.

4.4. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Cesio.

En la fisión nuclear, como es sabido se forman una serie de elementos de peso atómico más bajo que el uranio, comprendidos entre el Zn y el Gd, que son, en general, emisores de partículas β . Entre estos productos destaca como uno de los principales, especialmente por su empleo posterior como isótopo radiactivo en la industria, la medicina, etc., el Cs-137.

Los ensayos estáticos de equilibrio se han llevado a cabo a escala de trazadores utilizando nitrato de cesio-137 libre de portador. En los casos en que se estudió la influencia de la concentración de cesio, se añadió a la solución activa distintas cantidades de nitrato de cesio inerte hasta ajustar a la concentración deseada.

4.4.1. Gel de Sílice-Acido nítrico-Cesio.

4.4.1.1. Introducción.

El cesio es un elemento que se fija fácilmente en la mayoría de los cambiadores inorgánicos estudiados debido al pequeño radio del ión hidratado, no obstante se realizaron unas pruebas iniciales para ver si era también retenido por

los cambiadores elegidos en este trabajo.

15 ml. de una solución 0,1 M en HNO_3 , trazados con Cs-137, se agitaron durante 3 horas con 0,5 gr. de Gel de sílice. Analizada la disolución después de este contacto y hechos los cálculos se obtuvo un coeficiente de reparto aproximadamente igual a 2.

4.4.1.2. Condiciones de operación.

Como constantes que se mantienen en el estudio del sistema cambiador-ácido nítrico-cesio, figuran las mismas que hemos citado con anterioridad: el tamaño de partícula del Gel de sílice que va a ser 200 mallas Tyler, la relación V/M que será 30:1 y la velocidad de agitación puesto que se va a utilizar el mismo aparato para la agitación.

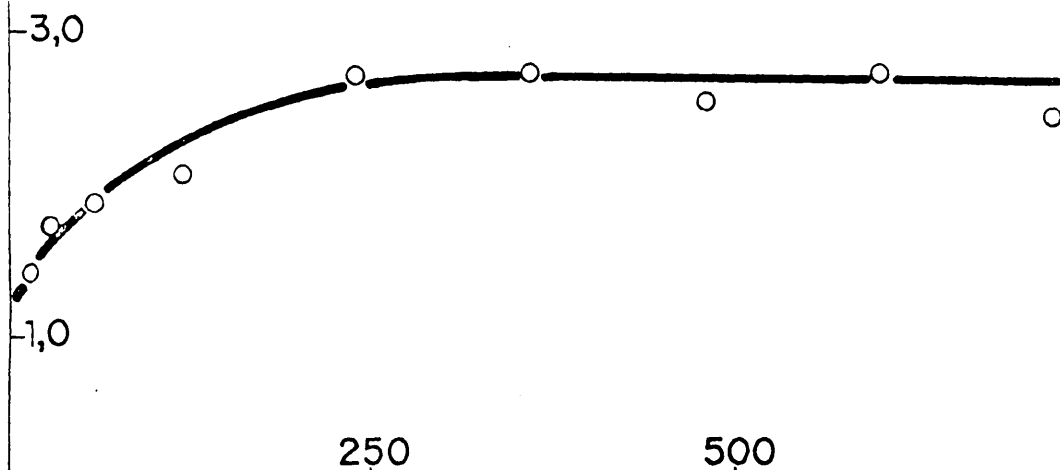
4.4.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Con objeto de conocer la forma de la curva de velocidad de cambio del cesio con el Gel de sílice, se han hecho ensayos de equilibrio partiendo de un tiempo de contacto de 15 minutos, una temperatura constante de 25°C y una concentración de ácido nítrico 0,1 M.

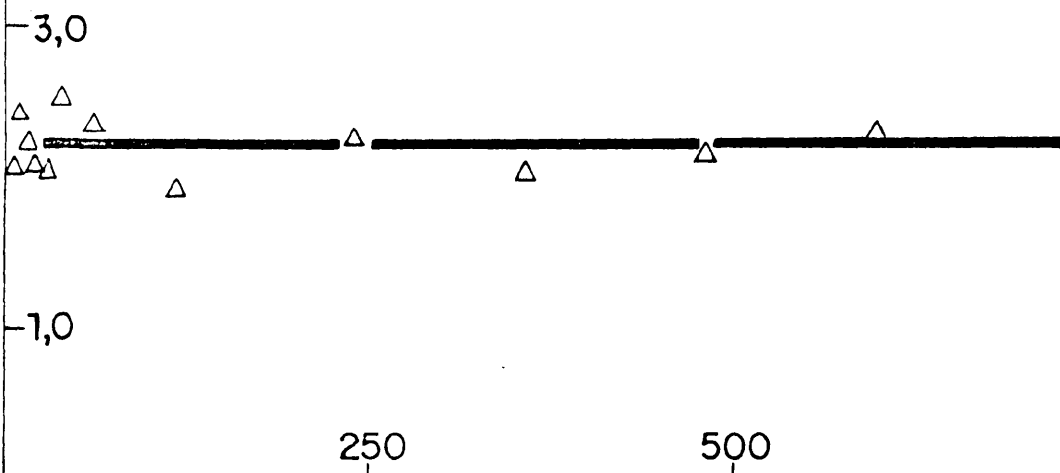
El coeficiente de reparto se ha mantenido constante a lo largo del intervalo estudiado (tabla X). Posteriormente se efectuaron las mismas pruebas acortando el tiempo de contacto a 5 y 10 minutos, siendo los valores de dicho coeficiente, incluso para tiempos tan pequeños iguales a los que ya se conocían.

E DE REPARTO

Vidrio Vycor nº 7930



Gel de Silice



Tiempo de agitación (minutos)

Fig. 20.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función del tiempo de agitación.
Sistema: HNO_3 - Cs NO_3 -Cambiador
Temperatura: 25°C .
Concentración de la fase acuosa: $4,75 \times 10^4$ c.p.m./ml. (V.V. Nº 7930) y $4,79 \times 10^4$ c.p.m./ml. (Gel de Silice) y $0,1 \text{ M HNO}_3$

TABLA X - Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Cesio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (15 ml. de disolución y 0,500 gr. de cambiador).

Concentración HNC_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tiem- po. min.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	5	5,10x10 ⁴	4,77x10 ⁴	9,75x10 ⁴	2,04	-	-	-	-
2	10	5,10x10 ⁴	4,71x10 ⁴	1,17x10 ⁵	2,47	-	-	-	-
3	15	5,15x10 ⁴	4,79x10 ⁴	1,06x10 ⁵	2,20	5,08x10 ⁴	4,85x10 ⁴	6,74x10 ⁴	1,38
4	20	5,10x10 ⁴	4,77x10 ⁴	9,79x10 ⁴	2,04	-	-	-	-
5	30	5,15x10 ⁴	4,80x10 ⁴	9,74x10 ⁴	2,02	5,08x10 ⁴	4,80x10 ⁴	8,22x10 ⁴	1,71
6	40	5,10x10 ⁴	4,70x10 ⁴	1,20x10 ⁵	2,54	-	-	-	-
7	60	5,15x10 ⁴	4,77x10 ⁴	1,12x10 ⁵	2,35	5,08x10 ⁴	4,78x10 ⁴	8,89x10 ⁴	1,85
8	120	5,15x10 ⁴	4,85x10 ⁴	8,82x10 ⁴	1,81	5,08x10 ⁴	4,76x10 ⁴	9,41x10 ⁴	1,97
9	240	5,15x10 ⁴	4,79x10 ⁴	1,07x10 ⁵	2,23	5,15x10 ⁴	4,71x10 ⁴	1,28x10 ⁵	2,72
10	360	5,15x10 ⁴	4,82x10 ⁴	9,63x10 ⁴	1,99	5,11x10 ⁴	4,70x10 ⁴	1,27x10 ⁵	2,70
11	480	5,15x10 ⁴	4,80x10 ⁴	1,03x10 ⁵	2,14	5,15x10 ⁴	4,75x10 ⁴	1,20x10 ⁵	2,52
12	600	5,15x10 ⁴	4,83x10 ⁴	1,13x10 ⁵	2,33	5,15x10 ⁴	4,72x10 ⁴	1,28x10 ⁵	2,72
13	720	-	-	-	-	5,08x10 ⁴	4,71x10 ⁴	1,12x10 ⁵	2,40

El ión cesio, aunque no en gran cantidad se fija en el Gel de sílice y como característica principal está su alta velocidad (fig. 20), la curva que se obtiene es una recta de pendiente igual a 0, paralela al eje de la abscisa.

- b) Efecto de la temperatura.- De acuerdo con la rapidez en que se verifica el cambio de Cs^+ a H^+ , se ha establecido el tiempo de contacto de 1 hora para el estudio del efecto de la temperatura en el intervalo 20-50°C, siendo la concentración inicial $4,83 \times 10^4$ c.p.m./ml. y 0,1 M HNO_3 .

Los resultados obtenidos (tabla XI) muestran el hábito descendente de la curva (fig. 21) hasta hacerse aproximadamente igual a la unidad a 50°C, lo que supone ya unas malas condiciones de fijación para esa temperatura.

Puede apreciarse en el caso de este ión que, como su radio es mayor que el del hidrógeno, su coeficiente de difusión individual no es alto y por tanto el término T, en la ecuación de Nernst-Einstein influye ya en mayor grado en el valor de la movilidad, haciéndola menor a medida que aumenta la temperatura y haciendo por consiguiente que el coeficiente de reparto disminuya para temperaturas altas.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Se ha visto ya el efecto de la temperatura en el equilibrio, veamos ahora lo que pasa al variar la concentración de

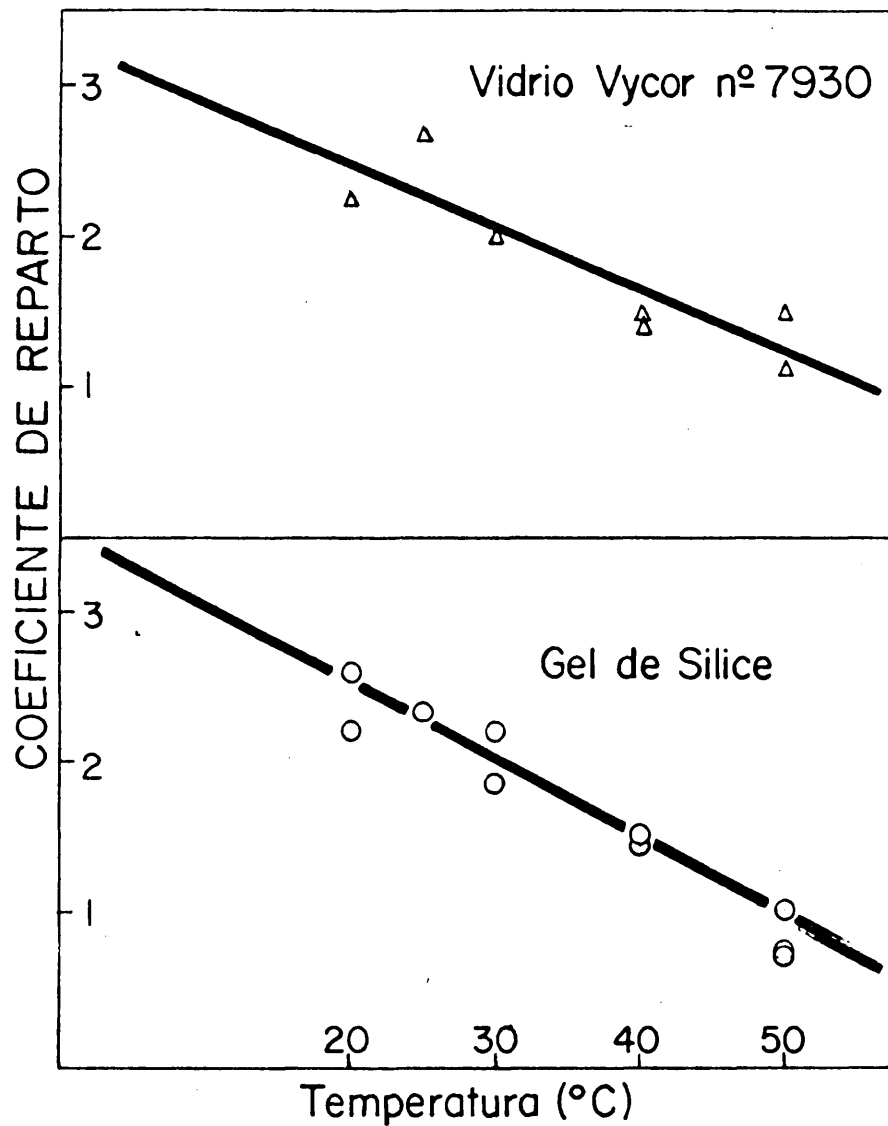


Fig.21.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la temperatura.

Sistema: HNO_3 - Cs NO_3 -Cambiador
 Tiempo de agitación: 1 hora (Gel de Sílice) 6 horas (V.V.)
 Concentración de la fase acuosa:
 $4,83 \times 10^4$ c.p.m./ml y $0,1 \text{ M HNO}_3$

TABLA XI -

Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Cesio.
 Tiempo de agitación: 1 horas (Gel de sílice)

6 horas (Unfired Vycor Glass)

Relación V/M: 30/1 (15 ml. de disolución y 0,50 gr. de cambiador).
 Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura. °C	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto
1	20	$5,12 \times 10^4$	$4,77 \times 10^4$	$1,04 \times 10^5$	2,20	-	-	-	-
1'	20	$5,12 \times 10^4$	$4,70 \times 10^4$	$1,25 \times 10^5$	2,60	$5,15 \times 10^4$	$4,79 \times 10^4$	$1,07 \times 10^5$	2,25
2	25	$5,12 \times 10^4$	$4,76 \times 10^4$	$1,09 \times 10^5$	2,28	$5,11 \times 10^4$	$4,72 \times 10^4$	$1,28 \times 10^5$	2,70
2'	25	$5,12 \times 10^4$	$4,75 \times 10^4$	$1,11 \times 10^5$	2,33	$5,11 \times 10^4$	$4,70 \times 10^4$	$1,27 \times 10^5$	2,70
3	30	$5,12 \times 10^4$	$4,76 \times 10^4$	$1,05 \times 10^5$	2,20	$5,62 \times 10^4$	$5,26 \times 10^4$	$1,08 \times 10^5$	2,05
3'	30	$5,12 \times 10^4$	$4,82 \times 10^4$	$0,89 \times 10^5$	1,85	$5,62 \times 10^4$	$5,27 \times 10^4$	$1,05 \times 10^5$	2,05
4	40	$5,12 \times 10^4$	$4,87 \times 10^4$	$7,45 \times 10^4$	1,53	$5,62 \times 10^4$	$5,36 \times 10^4$	$7,80 \times 10^4$	1,40
4'	40	$5,12 \times 10^4$	$4,90 \times 10^4$	$7,28 \times 10^4$	1,48	$5,62 \times 10^4$	$5,35 \times 10^4$	$8,10 \times 10^4$	1,50
5	50	$5,12 \times 10^4$	$4,99 \times 10^4$	$3,63 \times 10^4$	0,73	$5,64 \times 10^4$	$5,43 \times 10^4$	$6,30 \times 10^4$	1,16
5'	50	$5,12 \times 10^4$	$4,95 \times 10^4$	$5,12 \times 10^4$	1,03	$5,64 \times 10^4$	$5,37 \times 10^4$	$8,17 \times 10^4$	1,50

disolvente, ácido nítrico en este caso. Los ensayos se han hecho para un tiempo de agitación de 1 hora, una temperatura de 25°C, elegida ésta por ser la mínima a que puede trabajarse en el laboratorio de acuerdo con las condiciones climatológicas de Madrid, y una concentración de cesio $4,42 \times 10^4$ c.p.m./ml.

Al ir aumentando la concentración de HNO_3 el coeficiente de reparto disminuye, rápidamente al principio y luego de manera lenta, haciéndose prácticamente nulo a partir de 1,5-2 M (tabla XII y fig. 22).

La competencia entre los iones Cs^+ y H^+ puede verse que es grande, estando a favor del último. Es por eso, por lo que al aumentar mucho su concentración disminuye casi en su totalidad el paso del ión Cs^+ a la fase sólida.

- c) Efecto de la concentración de cesio.- Todos los ensayos anteriores se han hecho con una concentración de cesio a escala de trazadores. Se quiere comprobar que es lo que sucede al ir aumentando esta concentración hasta un valor inicial en la fase acuosa de 10^{-1} mg. Cs/ml. Las condiciones iniciales han sido: 1 hora de tiempo de contacto, 25°C de temperatura y 0,1 M HNO_3 . Los resultados se dan en la tabla XIII. La forma de la curva (fig. 23) señala que al ir aumentando la concentración del ión problema disminuye el coeficiente de reparto rápidamente hasta 10^{-3} Cs/ml., haciéndose luego constante y muy pequeño, 0,4, hasta 10^{-1} mg. Cs/ml.

COEFICIENTE DE REPARTO

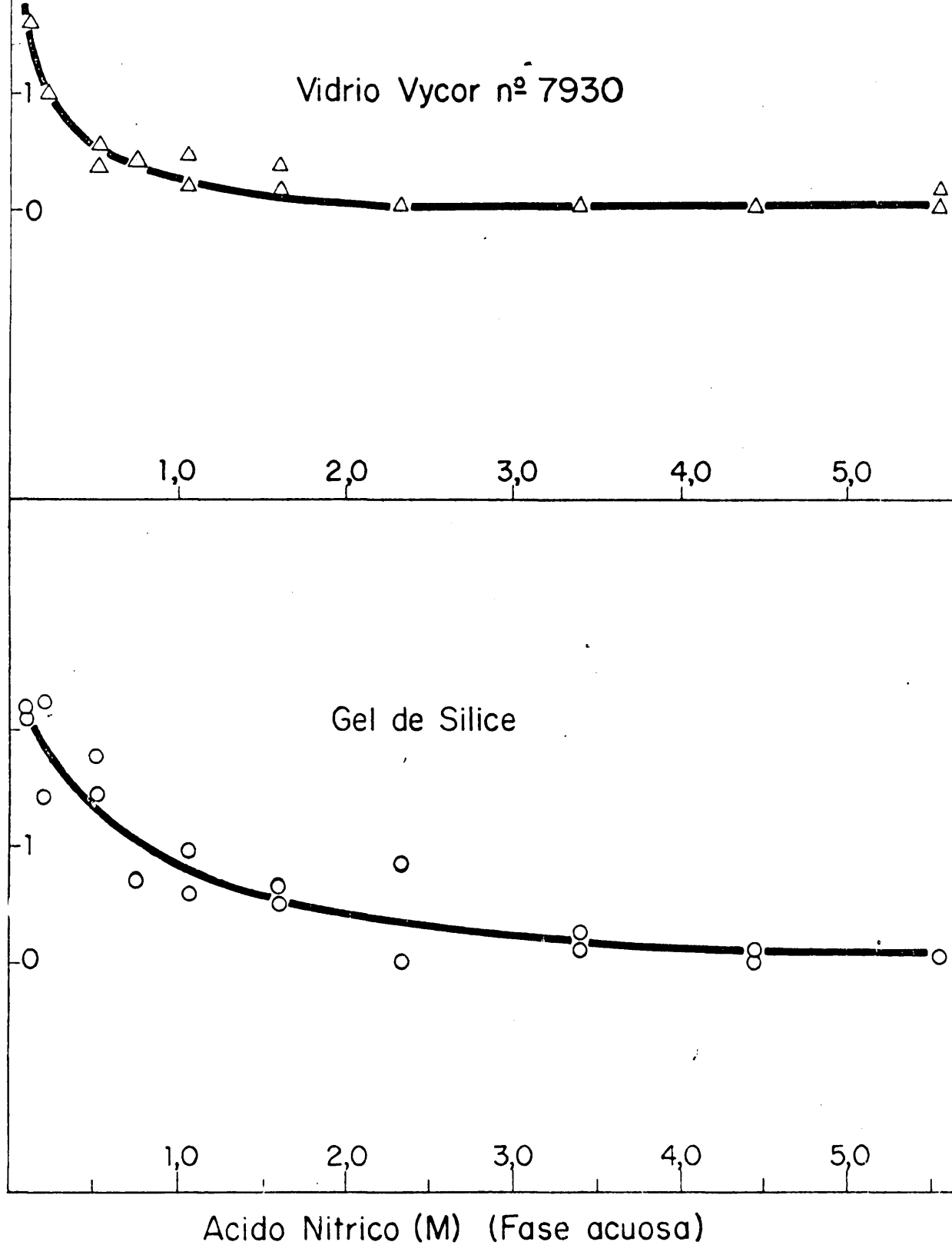


Fig.22.- Variación del coeficiente de reparto (ED), en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa.
Sistema: HNO_3 - Cs NO_3 -Cambiador.
Tiempo de agitación: 1 hora (Gel de Sílice) 6 horas (V.V.).
Temperatura: 25°C
Concentración de la fase acuosa: 4.42×10^4 c.p.m./l.

TABLA XII

Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Cesio.

Tiempo de agitación: 1 hora (Gel de Sílice)
6 horas (Unfired Vycor Glass)

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia.	Conc. HNO ₃	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass				Coefic. de re- parto.		
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs Rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs rete- nido c.p.m/gr.				
Núm.	M											
1	0,10	5,11x10 ⁴	4,76x10 ⁴	1,06x10 ⁵	2,22	5,15x10 ⁴	4,88x10 ⁴	7,93x10 ⁴	1,62			
1'	0,10	5,11x10 ⁴	4,77x10 ⁴	1,03x10 ⁵	2,16	5,15x10 ⁴	4,85x10 ⁴	9,11x10 ⁴	1,87			
2	0,20	5,09x10 ⁴	4,86x10 ⁴	0,69x10 ⁵	1,42	5,08x10 ⁴	4,91x10 ⁴	4,82x10 ⁴	0,98			
2'	0,20	5,09x10 ⁴	4,73x10 ⁴	1,09x10 ⁵	2,29	5,08x10 ⁴	4,91x10 ⁴	4,83x10 ⁴	0,98			
3	0,52	5,04x10 ⁴	4,76x10 ⁴	0,84x10 ⁵	1,76	5,03x10 ⁴	4,97x10 ⁴	1,78x10 ⁴	0,36			
3'	0,52	5,04x10 ⁴	4,81x10 ⁴	0,67x10 ⁵	1,38	5,03x10 ⁴	4,95x10 ⁴	2,60x10 ⁴	0,52			
4	0,75	5,02x10 ⁴	4,91x10 ⁴	0,35x10 ⁵	0,71	5,02x10 ⁴	4,95x10 ⁴	2,15x10 ⁴	0,43			
4'	0,74	-	-	-	-	-	-	-	-			
5	1,07	4,80x10 ⁴	4,71x10 ⁴	2,80x10 ⁴	0,59	4,80x10 ⁴	4,77x10 ⁴	0,90x10 ⁴	0,20			
5'	1,07	4,80x10 ⁴	4,65x10 ⁴	4,55x10 ⁴	0,98	4,80x10 ⁴	4,73x10 ⁴	2,17x10 ⁴	0,45			
					...							

TABLE XII (continuación)

... / ...

6	1,59	4,62x10 ⁴	4,52x10 ⁴	2,91x10 ⁴	0,64	4,64x10 ⁴	4,60x10 ⁴	1,38x10 ⁴	0,30
6'	1,59	4,62x10 ⁴	4,53x10 ⁴	2,46x10 ⁴	0,54	4,70x10 ⁴	4,68x10 ⁴	0,66x10 ⁴	0,14
7	2,33	4,60x10 ⁴	4,47x10 ⁴	4,58x10 ⁴	0,85	4,60x10 ⁴	4,61x10 ⁴	-	-
7'	2,33	-	-	-	-	4,60x10 ⁴	4,58x10 ⁴	5,40x10 ³	0,10
8	3,40	4,13x10 ⁴	4,10x10 ⁴	1,04x10 ⁴	0,25	4,13x10 ⁴	4,16x10 ⁴	-	-
8'	3,40	4,13x10 ⁴	4,12x10 ⁴	0,41x10 ⁴	0,10	4,30x10 ⁴	4,29x10 ⁴	-	-
9	4,45	3,81x10 ⁴	3,84x10 ⁴	-	-	3,81x10 ⁴	3,82x10 ⁴	-	-
9'	4,45	3,81x10 ⁴	3,76x10 ⁴	0,44x10 ⁴	0,11	3,81x10 ⁴	3,80x10 ⁴	7,10x10 ³	0,05
10	5,55	3,41x10 ⁴	3,40x10 ⁴	0,13x10 ⁴	0,04	3,41x10 ⁴	3,39x10 ⁴	6,27x10 ³	0,18
10'	5,55	3,41x10 ⁴	3,41x10 ⁴	-	-	3,41x10 ⁴	3,40x10 ⁴	2,96x10 ³	0,08

4.4.2. Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Cesio.

4.4.2.1. Introducción.

Una nueva serie de experimentos se han llevado a cabo, empleando en esta ocasión como cambiador el Unfired Vycor Glass. Al hablar del empleo de los cambiadores, tanto el Gel de sílice como el Unfired Vycor Glass, no se cree necesario repetir que estos materiales son tratados previamente con ácido nítrico para ponerlos en las condiciones de trabajo óptimas.

4.4.2.2. Condiciones de operación.

Las condiciones de operación son las ya señaladas en el apartado 4.4.1.2.

4.4.2.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Con una temperatura de 25°C y una concentración en la fase acuosa de $4,75 \times 10^4$ c.p.m./ml. y 0,1 M HNO_3 se ha buscado el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio. Se ha partido de un tiempo de contacto de 15 minutos hasta 14 horas. La forma de la curva de velocidad de cambio (fig. 20) indica que hay variación en el coeficiente de reparto, aumentando al aumentar el tiempo de agitación. A partir de unas 5 horas de agitación el valor del coeficiente se mantiene constante.

Por tanto se debe tener en cuenta esta disminución en la velocidad de cambio, en el caso del Unfired

Vycor Glass, y aumentar el tiempo de agitación de sólido y líquido al estudiar las demás variables. Los resultados numéricos se dan en la tabla X.

- b) Efecto de la temperatura.- Aunque se ha visto que a las 5 horas el equilibrio estaba alcanzado, se han tomado 6 horas de tiempo de contacto, para estudiar el efecto de la temperatura, dando un amplio margen para estar seguros de trabajar en la zona de valores constantes.

La concentración de cesio en la fase acuosa ha sido $4,83 \times 10^4$ c.p.m./ml. y 0,1 M de acidez y el intervalo estudiado 20-50°C.

De los resultados obtenidos (tabla XI) se observa que al ir aumentando la temperatura de trabajo, el coeficiente de reparto disminuye progresivamente hasta ser casi la unidad para una temperatura de 50°C (fig. 21).

La razón de que esto ocurra, es la ya apuntada para el caso del Gel de sílice. La mayor influencia de la temperatura en la ecuación de Nernst-Einstein hace que la movilidad sea menor y por tanto es más difícil el paso del ión cesio al cambiador.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Con el mismo tiempo de agitación de 6 horas, una temperatura de 25°C y una concentración en la fase acuosa de $4,42 \times 10^4$ c.p.m./ml. se ha estudiado el efecto

de la concentración de ácido nítrico en un intervalo de 0,1-5,5 M.

Puede verse de nuevo la analogía entre ambos cambiadores al comparar los resultados de uno y otro (tabla XII).

Al ir aumentando la acidez (fig. 22), el coeficiente de reparto disminuye rápidamente en la región de 0,1 a 1 M para hacerse más suave su descenso y llegar a ser prácticamente 0, de 2 M en adelante. También en este caso el ión H^+ es preferido al Cs^+ por el cambiador.

d) Efecto de la concentración de cesio en la fase acuosa.-

Con unas condiciones iniciales de 6 horas de tiempo de contacto, 25°C de temperatura y 0,1 M HNO_3 se ha ido aumentando la concentración de cesio en la fase acuosa de 10^{-4} a 10^{-1} mg. Cs/ml. En la tabla XIII pueden observarse los resultados obtenidos que nos muestran una disminución del coeficiente al aumentar la concentración de cesio. Sin embargo, empleando el Unfired Vycor Glass como cambiador, los valores que se obtienen son algo más altos que con el Gel de sílice y la curva que los relaciona es una recta de pendiente negativa (fig. 23), no obstante el mínimo valor alcanzado para el coeficiente, es también alrededor de 0,4. Los valores de la concentración de equilibrio en esta tabla XIII no representan la cantidad total de cesio que hay en la disolución, sino únicamente el cesio ac-

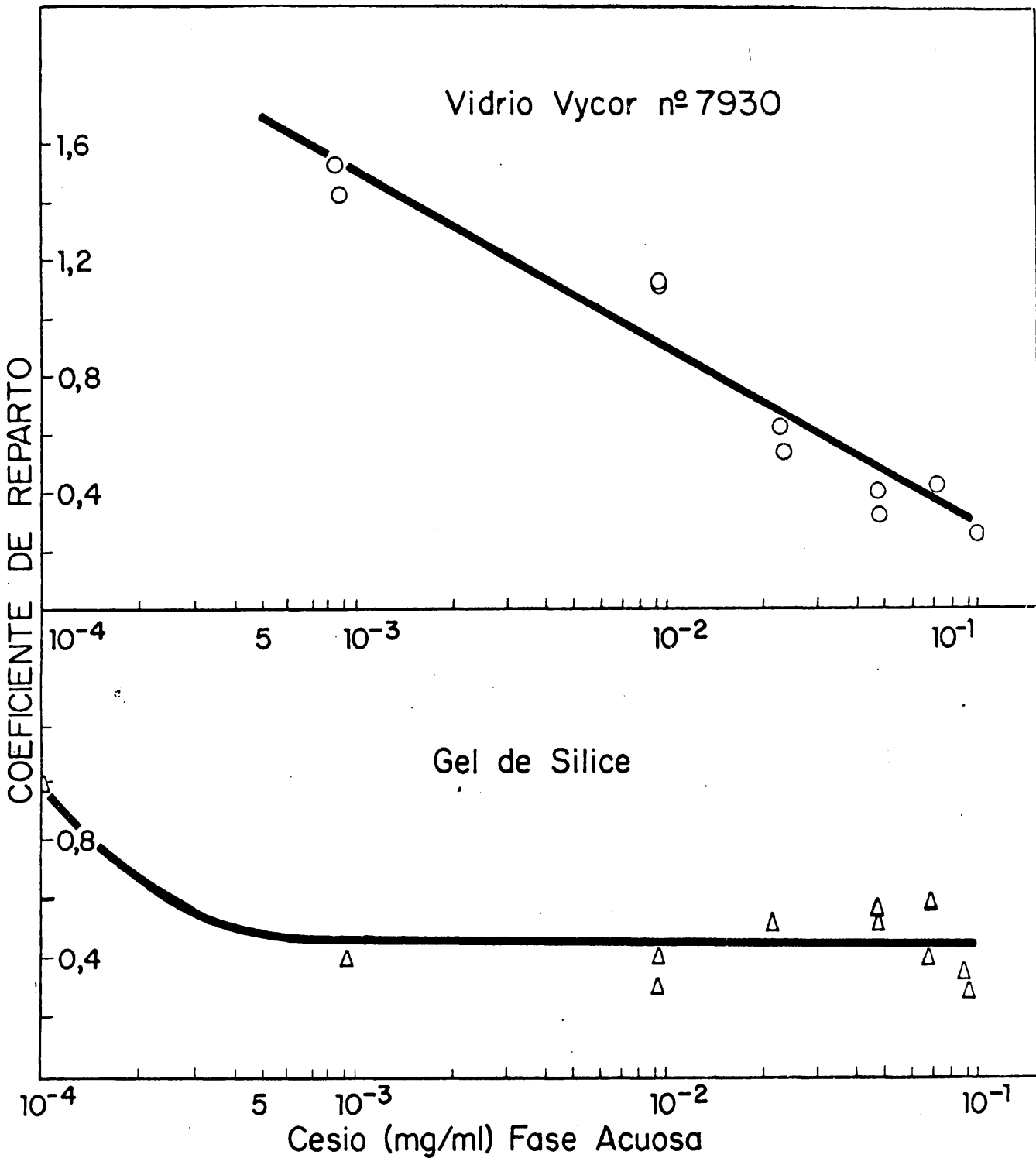


Fig.23.- Variación del coeficiente de reparto (K_d), en función de la concentración de Cs en la fase acuosa.
 Sistema: HNO_3 -Cs NO_3 -Cambiador.
 Tiempo de agitación: 1 hora (Gel de Sílice), 6 horas - (V.V.).
 Temperatura: 25°C
 Concentración de la fase acuosa: 0,1 M HNO_3

TABLA XIII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de cesio.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Cesio.
 (Gel de Sílice)
 Tiempo de agitación: 1 hora
 6 horas (Unfired Vycor Glass)

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 de cambiador).

Concentración HNO₃ : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. Cs mg/l.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Cs rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,1	4,97x10 ⁴	4,76x10 ⁴	4,83x10 ⁴	1,02	4,98x10 ⁴	4,68x10 ⁴	9,14x10 ⁴	1,95
1'	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1,0	5,23x10 ⁴	5,17x10 ⁴	2,08x10 ⁴	0,40	5,30x10 ⁴	5,06x10 ⁴	7,22x10 ⁴	1,42
2'	1,0	-	-	-	-	5,30x10 ⁴	5,04x10 ⁴	7,84x10 ⁴	1,55
3	10,0	4,34x10 ⁴	4,28x10 ⁴	1,80x10 ⁴	0,42	5,20x10 ⁴	5,01x10 ⁴	5,59x10 ⁴	1,11
3'	10,0	5,24x10 ⁴	5,18x10 ⁴	1,67x10 ⁴	0,32	5,20x10 ⁴	5,01x10 ⁴	5,63x10 ⁴	1,12
4	25,0	-	-	-	-	5,18x10 ⁴	5,08x10 ⁴	3,09x10 ⁴	0,61
4'	25,0	5,18x10 ⁴	5,08x10 ⁴	2,81x10 ⁴	0,55	5,18x10 ⁴	5,10x10 ⁴	2,77x10 ⁴	0,54

... / ...

TABLA XIII (continuación)

	...	/	...
5	50,0	4,34x10 ⁴	4,26x10 ⁴
5'	50,0	5,01x10 ⁴	4,92x10 ⁴
6	75,0	4,90x10 ⁴	4,81x10 ⁴
6'	75,0	4,90x10 ⁴	4,84x10 ⁴
7	100,0	4,70x10 ⁴	4,65x10 ⁴
7'	100,0	4,70x10 ⁴	4,64x10 ⁴
		0,57	5,01x10 ⁴
		0,53	5,01x10 ⁴
		0,58	4,90x10 ⁴
		0,40	-
		0,30	4,70x10 ⁴
		0,35	-
			4,96x10 ⁴
			4,95x10 ⁴
			4,84x10 ⁴
			-
			4,65x10 ⁴
			-
			1,41x10 ⁴
			1,92x10 ⁴
			2,04x10 ⁴
			-
			1,46x10 ⁴
			-
			0,28
			0,38
			0,42
			-
			0,29
			-

tivo, ahora bien, como la relación entre el cesio activo y la cantidad total de cesio es constante, conociendo la cantidad inicial de cesio activo, que es $5,0 \times 10^4$ c.p.m./ml., se puede calcular el coeficiente de reparto, ya que una vez fijado el cesio en el cambiador, tanto el activo como el inactivo, la proporcionalidad en la disolución resultante después del equilibrio continúa.

4.4.3. Discusión de los resultados.

Del estudio del sistema Cambiador-Acido nítrico-Cesio, puede considerarse lo siguiente:

- El cesio se fija en las condiciones estudiadas algo más en el Unfired Vycor Glass, aunque realmente en las condiciones óptimas los valores de los coeficientes de reparto en los dos cambiadores están muy próximos.
- La velocidad de cambio es mayor en el Gel de sílice.
- La temperatura, la concentración de ácido nítrico y la concentración de cesio en la fase acuosa influyen en los dos casos, en el sentido de disminuir el coeficiente de reparto hasta casi anularlo al aumentar cualquiera de las tres magnitudes citadas.

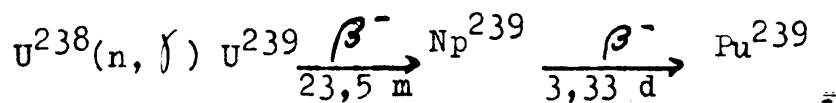
Tenemos pues dos cosas: si se quiere retener el cesio en el cambiador para separarlo, de momento, del uranio es necesario trabajar a bajas temperaturas y concentraciones, tanto de ácido como del mismo ión. Por el contrario, si lo

que se desea es que el cesio pase a través del cambiador sin quedar en él, para separar el uranio y cesio de otra forma más interesante que se quiera aislar, puede conseguirse haciendo la operación bien a altas temperaturas o a una concentración grande de ácido nítrico.

4.5. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Plutonio.

Uno de los elementos más valiosos, que se forman en un reactor es el plutonio.

La reacción de formación es:



El uranio al bombardearse su núcleo con neutrones sufre una reacción neutrón-gamma, formándose U^{239} que emite una partícula β con un período de semidesintegración 23,5 m, para formar Np^{239} . Rápidamente este neptunio se desintegra emitiendo otra partícula β y quedando como producto final de esta reacción el Pu^{239} . El período de semidesintegración de Np^{239} es 3 días y medio aproximadamente. Puede apreciarse viendo esta reacción que el plutonio se forma con rapidez, pero ya permanece como tal, pues su período de semidesintegración por emisión de partículas α es del orden de 30.000 años. Por consiguiente interesa separar el plutonio del resto de los componentes que forman la corriente líquida de la disolución del combustible ya irradiado. Una forma de separación es retenerlo en un cambiador sin que queden con él

fuerte 6-7 M se fija como complejo aniónico sobre resinas orgánicas. Ahora bien, como los cambiadores aquí empleados son cambiadores catiónicos se ha elegido como más idóneo el estado de valencia + 4.

Para mantener el plutonio en este estado, a la disolución nítrica se le añade nitrito sódico, que tiene un potencial de oxo-reducción adecuado para este propósito. Es suficiente añadir una cantidad tal de NO_2Na , de manera que la disolución resulte de 0,01-0,02 M en NO^{2-} .

4.5.1.2. Condiciones de operación.

El tamaño de partícula del Gel de sílice, se mantiene el mismo, < 200 mallas Tyler y la relación V/M 30:1.

El aparato de agitación, sin embargo, no es igual, puesto que el que ya se tenía, no se ha podido utilizar dentro de las cajas de guantes debido a su gran tamaño.

Se adquirió para estos ensayos un agitador-vibrador marca Griffin, que además de ser más pequeño, tenía la ventaja de poderse regular en él la frecuencia de la vibración y por lo tanto la velocidad de agitación.

La entrada y la salida de líquido refrigerante se efectúa a través de unas válvulas situadas en la pared posterior de la caja de guantes.

Las demás operaciones se hacen normalmente, aunque venciendo la dificultad que existe al trabajar con dos pares de guantes y una amplitud de movimientos bastante limitada.

4.5.1.3. Variables estudiadas.

a) Efecto del tiempo de agitación.- Para conocer el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio se ha estudiado la curva de velocidad de cambio del plutonio con Gel de sílice.

Con una concentración inicial de 3,52 c.p.m./ml. y 0,1 M HNO_3 y a una temperatura de 25°C, se ha empezado agitando las dos fases durante media hora y aumentando sucesivamente en cada ensayo el tiempo de contacto hasta un total de 24 horas.

El coeficiente de reparto (fig. 24) aumenta rápidamente con el tiempo, hasta hacerse constante a unas 4 horas de agitación, para un valor de aproximadamente 8 (tabla XIV).

En el transcurso de esta serie de ensayos, ocurrieron ciertas anomalías, dando valores para los coeficientes muy variables y con muchos altibajos. Esto fué debido a la fluctuación de la temperatura, durante el propio tiempo de operación, ya que al estar el laboratorio aislado del exterior y trabajarse en verano se acumulaba el calor procedente del exterior dentro del recinto y el agua de refrigeración no se mantenía a los 25°C que se deseaban, especialmente si el agitador quedaba funcionando por la noche, para tiempos de contacto muy altos.

No obstante, los valores que se dan en la tabla son más concordantes, pues se repitieron las experiencias

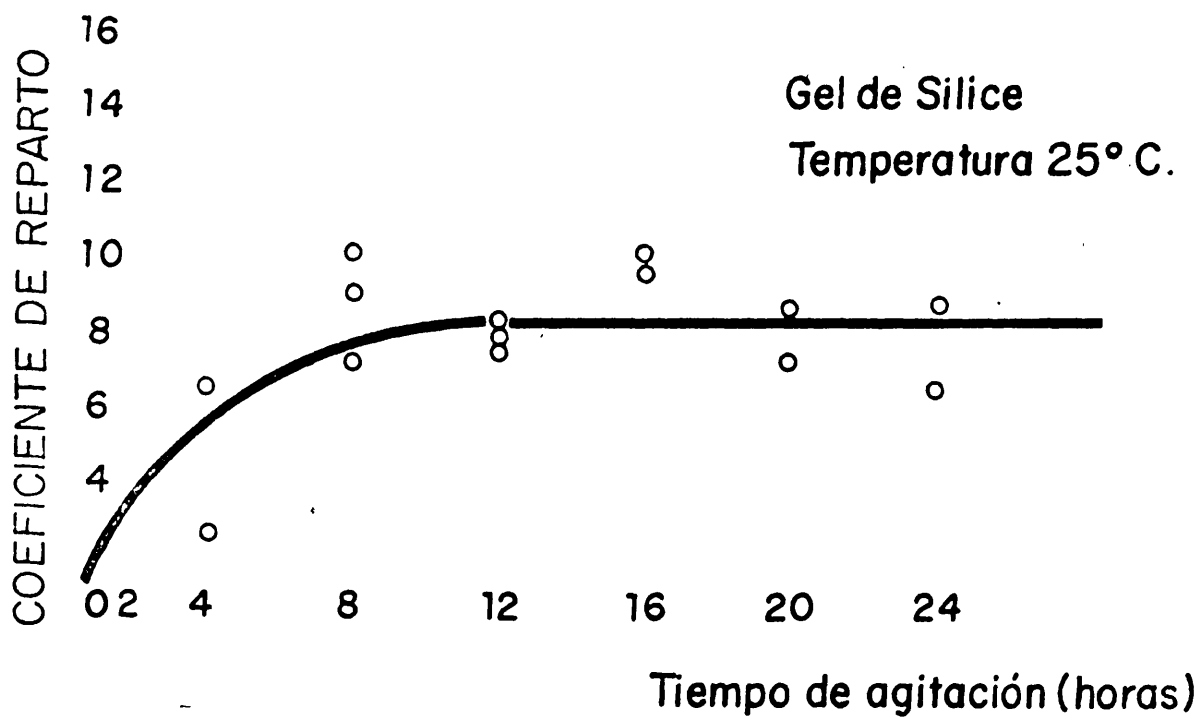
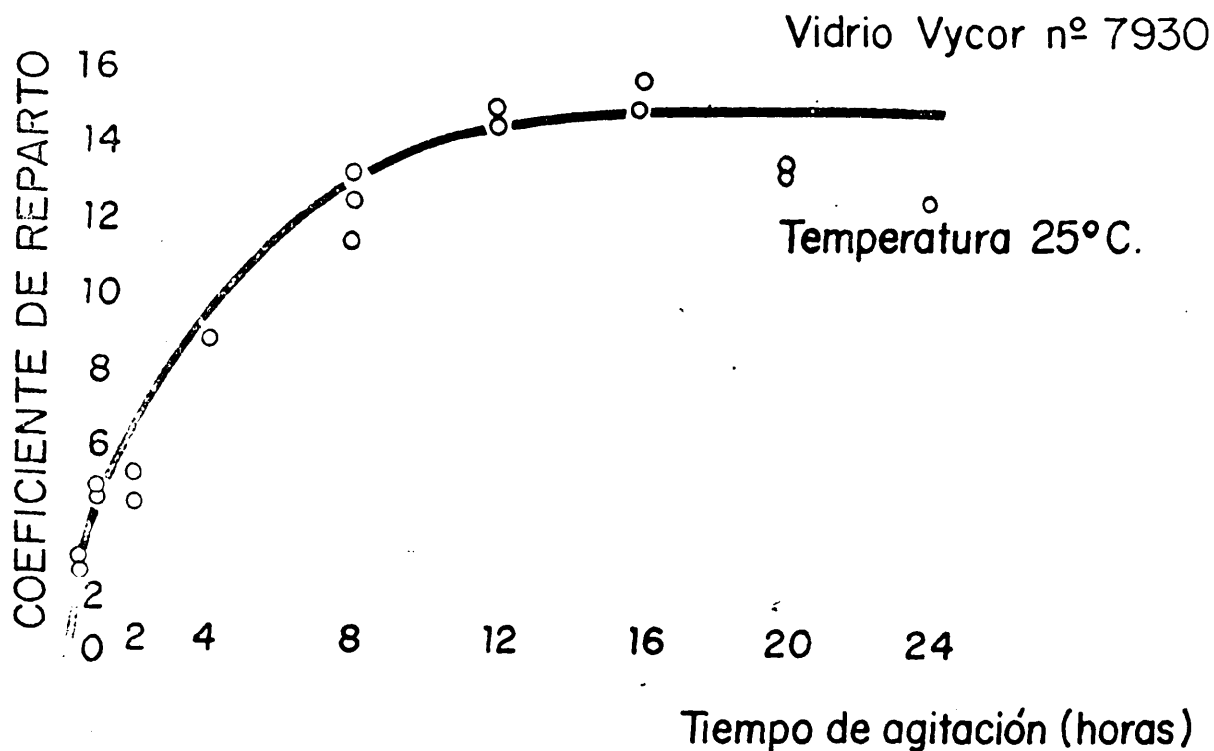


Fig.24.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de tiempo de agitación.
 Sistema: HNO_3 - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ -Cambiador.
 Temperatura: 25°C.
 Concentración de la fase acuosa: 3.52×10^4 c.p.m./ml y 0.1 M HNO_3 .

TABLA XIV - Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Plutonio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador)

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tiem- po. hr.	Gel de Sílice			Unfired Vycor Glass			Coefic. de re- parto.	Coefic. de re- parto.
		Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido. c.p.m/gr.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido. c.p.m/gr.		
1	0,5	$4,60 \times 10^4$	$3,74 \times 10^4$	$2,60 \times 10^5$	$4,60 \times 10^4$	$4,21 \times 10^4$	$1,18 \times 10^5$	6,95	2,80
1'	0,5	-	-	-	$4,60 \times 10^4$	$4,18 \times 10^4$	$1,25 \times 10^5$	-	2,99
2	1,0	$4,60 \times 10^4$	$3,53 \times 10^4$	$3,23 \times 10^5$	$4,60 \times 10^4$	$3,94 \times 10^4$	$1,97 \times 10^5$	9,15	5,00
2'	1,0	-	-	-	$4,60 \times 10^4$	$3,97 \times 10^4$	$1,89 \times 10^5$	-	4,76
3	2,0	-	-	-	$4,60 \times 10^4$	$4,00 \times 10^4$	$1,80 \times 10^5$	-	4,50
3'	2,0	-	-	-	$4,60 \times 10^4$	$3,91 \times 10^4$	$2,08 \times 10^5$	-	5,32
4	4,0	$4,46 \times 10^4$	$3,67 \times 10^4$	$2,38 \times 10^5$	$4,60 \times 10^4$	$3,57 \times 10^4$	$3,09 \times 10^5$	6,49	8,96
4'	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-
5	8,0	$4,57 \times 10^4$	$3,70 \times 10^4$	$2,64 \times 10^5$	$4,57 \times 10^4$	$3,19 \times 10^4$	$4,19 \times 10^5$	7,10	13,13
5'	8,0	$4,15 \times 10^4$	$3,10 \times 10^4$	$3,13 \times 10^5$	$4,15 \times 10^4$	$2,93 \times 10^4$	$3,67 \times 10^5$	10,10	12,52

... / ...

TABLA XIV - (continuación)

... / ...

5"	8,0	4,15x10 ⁴	3,18x10 ⁴	2,88x10 ⁵	9,0	4,15x10 ⁴	3,01x10 ⁴	3,46x10 ⁵	11,40
6	12,0	4,57x10 ⁴	3,63x10 ⁴	2,85x10 ⁵	7,8	4,31x10 ⁴	2,91x10 ⁴	4,20x10 ⁵	14,43
6'	12,0	4,35x10 ⁴	3,49x10 ⁴	2,61x10 ⁵	7,48	4,31x10 ⁴	2,89x10 ⁴	4,29x10 ⁵	14,84
6"	12,0	4,35x10 ⁴	3,41x10 ⁴	2,84x10 ⁵	8,33	-	-	-	-
7	16,0	4,35x10 ⁴	3,27x10 ⁴	3,25x10 ⁵	9,94	4,35x10 ⁴	2,92x10 ⁴	4,34x10 ⁵	14,86
7'	16,0	4,35x10 ⁴	3,30x10 ⁴	3,16x10 ⁵	9,57	4,35x10 ⁴	2,86x10 ⁴	4,48x10 ⁵	15,66
8	20,0	4,36x10 ⁴	3,38x10 ⁴	2,96x10 ⁵	8,75	4,36x10 ⁴	3,02x10 ⁴	4,02x10 ⁵	13,31
8'	20,0	4,36x10 ⁴	3,52x10 ⁴	2,54x10 ⁵	7,22	4,36x10 ⁴	3,03x10 ⁴	4,01x10 ⁵	13,23
9	24,0	4,22x10 ⁴	3,47x10 ⁴	2,26x10 ⁵	6,51	4,31x10 ⁴	3,00x10 ⁴	3,72x10 ⁵	12,40
9'	24,0	4,22x10 ⁴	3,37x10 ⁴	2,56x10 ⁵	7,60	-	-	-	-

manteniendo el agua a 25°C, al añadir agua más fría cuando era necesario.

De todas maneras y para corroborar estos resultados, se llevaron a cabo otra serie de ensayos, esta vez teniendo como temperatura de trabajo 40°C.

Ambas curvas son similares, pues en el segundo caso, los valores constantes empiezan a darse a unas 4-8 horas de agitación (tabla XV y fig. 25).

- b) Efecto de la temperatura.— Con una concentración en la fase acuosa de $3,34 \times 10^4$ c.p.m./ml. y $0,1 \text{ M}$ HNO_3 , se ha estudiado el efecto de la temperatura para un intervalo de 25-60°C. Se ha empleado un tiempo de agitación de 20 horas, aunque con 8 horas era suficiente para alcanzar el equilibrio, debido a que como se verá más tarde éste es el tiempo óptimo para el Unfired Vycor Glass; y los ensayos de temperatura se hacen en paralelo con ambos cambiadores, con el objeto de ahorrar tiempo, pues en el vibrador pueden agitarse 4 recipientes a la vez.

Se han obtenido los resultados que se señalan en la tabla XVI. No varía el coeficiente de reparto a lo largo del intervalo estudiado, dando como resultado una recta paralela al eje de las abscisas (fig. 26) y con un valor de la ordenada aproximadamente igual a 8.

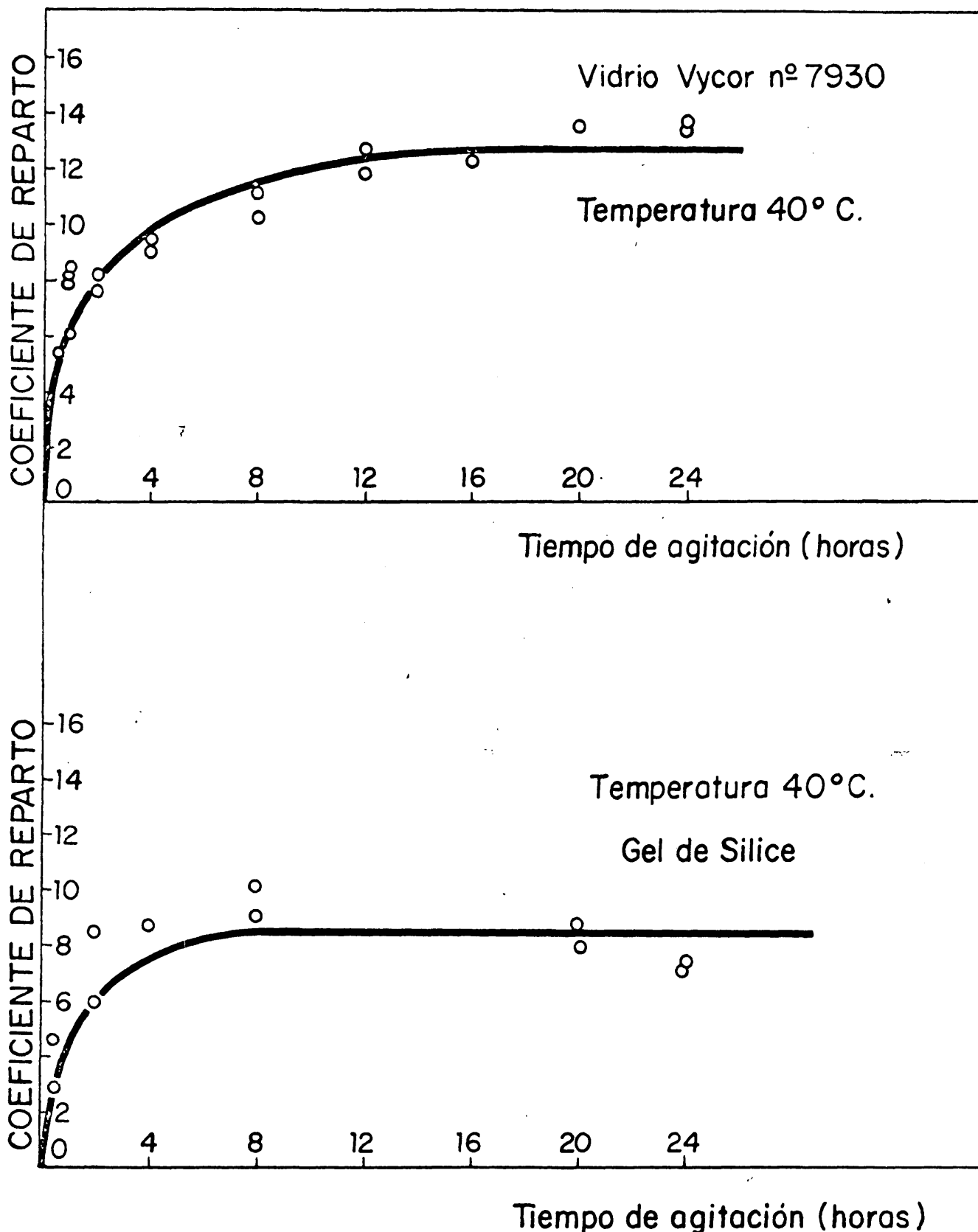


Fig. 25.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función del tiempo de agitación.
 Sistema: HNO_3 - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ -Cambiador.
 Temperatura: 40°C.
 Concentración de la fase acuosa: 3.31×10^4 c.p.m./ml y 0,1 M HNO_3 .

TABLA XV - Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Plutonio.

Temperatura: 40°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia.	Tiem- po.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
Núm.	hr.								
1	0,5	4,57x10 ⁴	3,98x10 ⁴	1,78x10 ⁵	4,47	4,57x10 ⁴	3,88x10 ⁴	2,09x10 ⁵	5,38
1'	0,5	4,57x10 ⁴	4,17x10 ⁴	1,20x10 ⁵	2,87	-	-	-	-
2	1,0	-	-	-	-	4,57x10 ⁴	3,80x10 ⁴	2,31x10 ⁵	6,07
2'	1,0	-	-	-	-	4,57x10 ⁴	3,57x10 ⁴	3,05x10 ⁵	8,54
3	2,0	4,30x10 ⁴	3,60x10 ⁴	2,13x10 ⁵	5,91	4,57x10 ⁴	3,60x10 ⁴	2,93x10 ⁵	8,13
3'	2,0	4,30x10 ⁴	3,35x10 ⁴	2,85x10 ⁵	8,50	4,57x10 ⁴	3,64x10 ⁴	2,77x10 ⁵	7,60
4	4,0	4,57x10 ⁴	3,54x10 ⁴	3,09x10 ⁵	8,72	4,57x10 ⁴	3,48x10 ⁴	3,27x10 ⁵	9,39
4'	4,0	-	-	-	-	4,57x10 ⁴	3,52x10 ⁴	3,17x10 ⁵	9,00
5	8,0	4,57x10 ⁴	3,42x10 ⁴	3,47x10 ⁵	10,14	4,57x10 ⁴	3,34x10 ⁴	3,71x10 ⁵	11,10
5'	8,0	4,57x10 ⁴	3,52x10 ⁴	3,17x10 ⁵	9,00	4,57x10 ⁴	3,41x10 ⁴	3,48x10 ⁵	10,20
				

TABLA XV - (Continuación)

				...	/	...						
6	12,0	4,57x10 ⁴	3,36x10 ⁴	3,63x10 ⁵	10,80	4,57x10 ⁴	3,21x10 ⁴	4,10x10 ⁵	12,77			
6'	12,0	-	-	-	-	4,57x10 ⁴	3,25x10 ⁴	3,95x10 ⁵	11,83			
7	16,0	-	-	-	-	4,31x10 ⁴	3,06x10 ⁴	3,77x10 ⁵	12,32			
7'	16,0	-	-	-	-	4,31x10 ⁴	3,06x10 ⁴	3,76x10 ⁵	12,28			
8	20,0	4,30x10 ⁴	3,41x10 ⁴	2,67x10 ⁵	7,83	4,46x10 ⁴	3,09x10 ⁴	4,14x10 ⁵	13,39			
8'	20,0	4,30x10 ⁴	3,33x10 ⁴	2,91x10 ⁵	8,74	4,46x10 ⁴	3,10x10 ⁴	4,15x10 ⁵	13,38			
9	24,0	4,30x10 ⁴	3,48x10 ⁴	2,48x10 ⁵	7,13	4,46x10 ⁴	3,09x10 ⁴	4,17x10 ⁵	13,49			
9'	24,0	4,30x10 ⁴	3,45x10 ⁴	2,55x10 ⁵	7,39	4,46x10 ⁴	3,09x10 ⁴	4,14x10 ⁵	13,39			

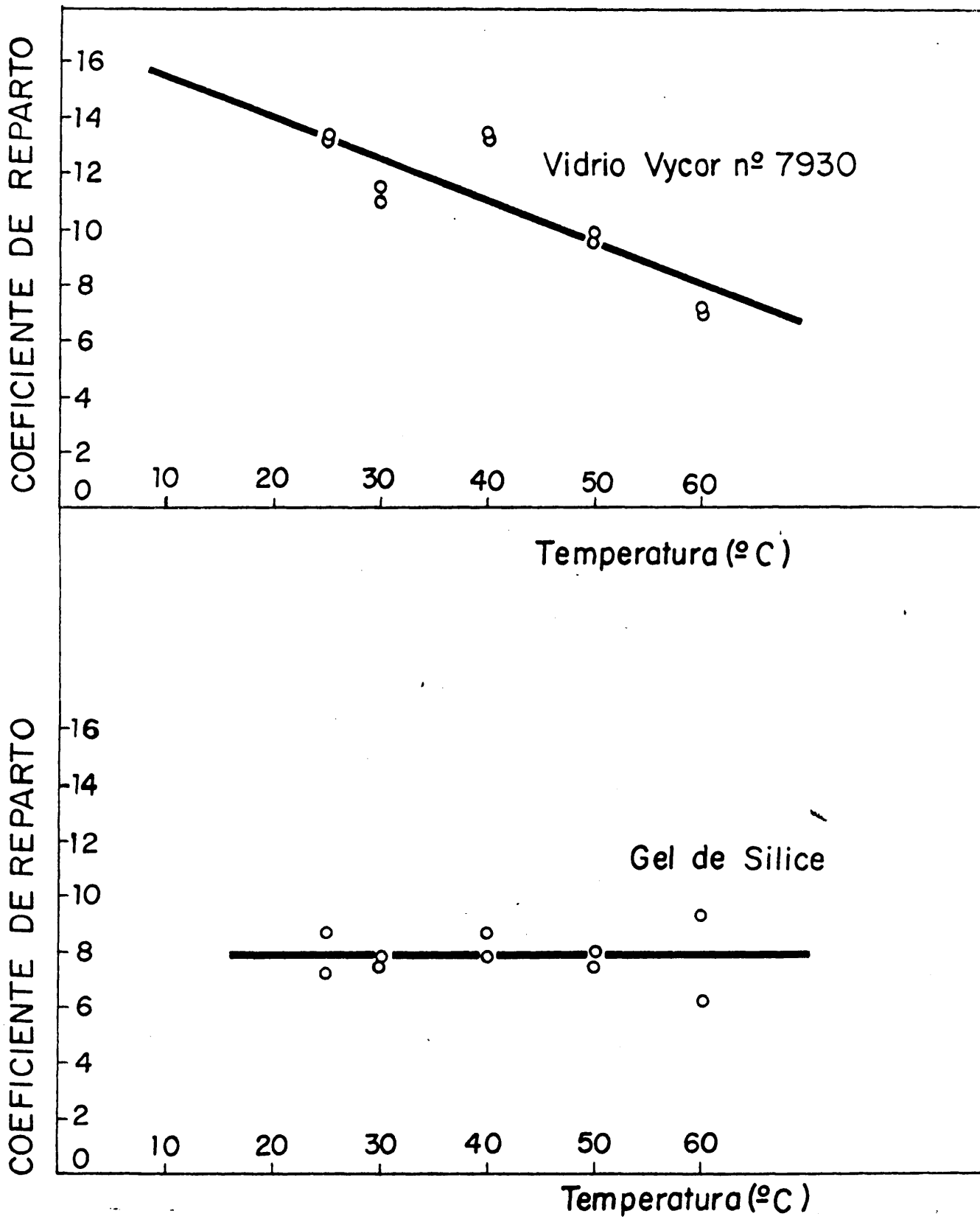


Fig. 26 .- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la temperatura.
 Sistema: HNO_3 -Pu $(\text{NO}_3)_4$ -Cambiador.
 Tiempo de agitación: 20 horas.
 Concentración de la fase acuosa: $3,34 \times 10^4$ c.p.m./ml y $0,1 \text{ M HNO}_3$.

TABLA XVI

- Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Flutonio.

Tiempo de agitación: 20 horas.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador)

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tempe- ratur- ra. °C	Gel de Sílice			Unfired Vycor Glass				
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Fu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	25	$4,36 \times 10^4$	$3,52 \times 10^4$	$3,54 \times 10^5$	7,22	$4,36 \times 10^4$	$3,02 \times 10^4$	$4,02 \times 10^5$	13,31
1'	25	$4,36 \times 10^4$	$3,38 \times 10^4$	$2,96 \times 10^5$	8,75	$4,36 \times 10^4$	$3,03 \times 10^4$	$4,01 \times 10^5$	13,23
2	30	$4,25 \times 10^4$	$3,37 \times 10^4$	$2,64 \times 10^5$	7,83	$4,25 \times 10^4$	$3,12 \times 10^4$	$3,40 \times 10^5$	10,90
2'	30	$4,25 \times 10^4$	$3,41 \times 10^4$	$2,55 \times 10^5$	7,47	$4,25 \times 10^4$	$3,07 \times 10^4$	$3,54 \times 10^5$	11,53
3	40	$4,30 \times 10^4$	$3,41 \times 10^4$	$2,67 \times 10^5$	7,83	$4,46 \times 10^4$	$3,09 \times 10^4$	$4,14 \times 10^5$	13,39
3'	40	$4,30 \times 10^4$	$3,33 \times 10^4$	$2,91 \times 10^5$	7,74	$4,46 \times 10^4$	$3,10 \times 10^4$	$4,15 \times 10^5$	13,38
4	50	$4,24 \times 10^4$	$3,35 \times 10^4$	$2,68 \times 10^5$	8,00	$4,24 \times 10^4$	$3,20 \times 10^4$	$3,13 \times 10^5$	9,78
4'	50	$4,24 \times 10^4$	$3,39 \times 10^4$	$2,56 \times 10^5$	7,55	$4,24 \times 10^4$	$3,22 \times 10^4$	$3,07 \times 10^5$	9,53
5	60	$4,21 \times 10^4$	$3,27 \times 10^4$	$2,83 \times 10^5$	8,65	$4,21 \times 10^4$	$3,40 \times 10^4$	$2,41 \times 10^5$	7,10
5'	60	$4,21 \times 10^4$	$3,50 \times 10^4$	$2,15 \times 10^5$	6,14	$4,21 \times 10^4$	$3,41 \times 10^4$	$2,41 \times 10^5$	7,06

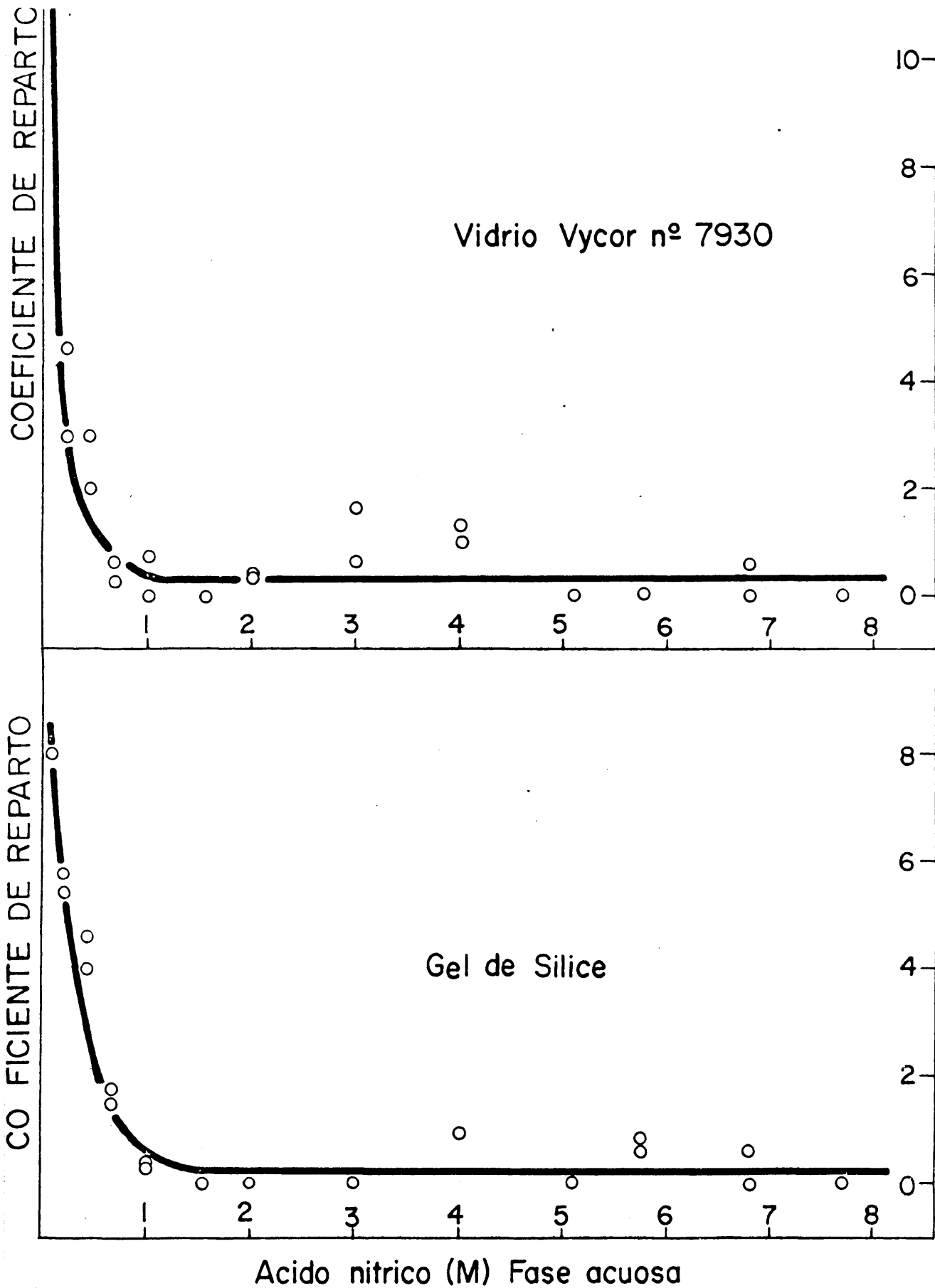


Fig. 27.- Variación del coeficiente de reparto (K_D), en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa.
 Sistema: HNO_3 - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ - Cambiador
 Tiempo de agitación: 420 horas
 Temperatura: 40°C.
 Concentración de la fase acuosa: $4,0 \times 10^4$ c.p.m./ml.

TABLA XVII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Flutonio.

Tiempo de agitación: 20 horas.

Temperatura: 40°C.

Concentración HNO_3 : 0,1 $\frac{M}{l}$

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,33 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. HNO_3 $\frac{M}{l}$	Gel de sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,1	4,30x10 ⁴	3,41x10 ⁴	2,67x10 ⁵	7,83	4,46x10 ⁴	3,09x10 ⁴	4,14x10 ⁵	13,39
1'	0,1	4,30x10 ⁴	3,33x10 ⁴	2,91x10 ⁵	8,74	4,46x10 ⁴	3,10x10 ⁴	4,15x10 ⁵	13,38
2	0,22	5,68x10 ⁴	4,76x10 ⁴	2,77x10 ⁵	5,81	5,68x10 ⁴	4,92x10 ⁴	2,29x10 ⁵	4,65
2'	0,22	5,68x10 ⁴	4,81x10 ⁴	2,62x10 ⁵	5,45	5,68x10 ⁴	5,18x10 ⁴	1,51x10 ⁵	2,92
3	0,45	4,48x10 ⁴	3,95x10 ⁴	1,59x10 ⁵	4,02	4,48x10 ⁴	4,20x10 ⁴	0,84x10 ⁵	2,00
3'	0,45	4,48x10 ⁴	3,88x10 ⁴	1,80x10 ⁵	4,63	4,48x10 ⁴	4,07x10 ⁴	1,24x10 ⁵	3,04
4	0,67	4,55x10 ⁴	4,32x10 ⁴	6,60x10 ⁴	1,52	4,55x10 ⁴	4,46x10 ⁴	3,00x10 ⁴	0,67
4'	0,67	4,55x10 ⁴	4,29x10 ⁴	7,80x10 ⁴	1,82	4,55x10 ⁴	4,51x10 ⁴	1,20x10 ⁴	0,27
5	1,00	4,20x10 ⁴	4,16x10 ⁴	1,22x10 ⁴	0,29	4,20x10 ⁴	4,10x10 ⁴	3,10x10 ⁴	0,75
5'	1,00	4,20x10 ⁴	4,15x10 ⁴	1,53x10 ⁴	0,37	4,20x10 ⁴	4,17x10 ⁴	-	-

... / ...

TABLA XVII - (continuación)

6	1,56	$3,99 \times 10^4$	$4,03 \times 10^4$	-	...	-	$3,99 \times 10^4$	$4,06 \times 10^4$	-	-
6'	1,56	$3,99 \times 10^4$	$4,06 \times 10^4$	-	-	-	$3,99 \times 10^4$	$4,08 \times 10^4$	-	-
7	2,03	$4,15 \times 10^4$	$4,16 \times 10^4$	-	-	-	$4,15 \times 10^4$	$4,10 \times 10^4$	$1,50 \times 10^4$	0,36
7'	2,03	$4,15 \times 10^4$	$4,16 \times 10^4$	-	-	-	$4,15 \times 10^4$	$4,09 \times 10^4$	$1,80 \times 10^4$	0,44
8	3,04	$4,11 \times 10^4$	$4,08 \times 10^4$	-	-	-	$4,11 \times 10^4$	$4,02 \times 10^4$	$2,70 \times 10^4$	0,67
8'	3,04	$4,11 \times 10^4$	$4,11 \times 10^4$	-	-	-	$4,11 \times 10^4$	$3,89 \times 10^4$	$6,50 \times 10^4$	1,67
9	4,04	-	-	-	-	-	$4,13 \times 10^4$	$3,95 \times 10^4$	$5,40 \times 10^4$	1,36
9'	4,04	$4,13 \times 10^4$	$4,00 \times 10^4$	$3,90 \times 10^4$	0,97	$4,13 \times 10^4$	$4,13 \times 10^4$	$3,99 \times 10^4$	$4,20 \times 10^4$	1,05
10	5,12	$4,16 \times 10^4$	$4,18 \times 10^4$	-	-	-	$4,16 \times 10^4$	$4,23 \times 10^4$	-	-
10'	5,12	$4,16 \times 10^4$	$4,17 \times 10^4$	-	-	-	$4,16 \times 10^4$	$4,19 \times 10^4$	-	-
11	5,76	$4,61 \times 10^4$	$4,48 \times 10^4$	$3,90 \times 10^4$	0,87	$4,61 \times 10^4$	$4,61 \times 10^4$	$4,65 \times 10^4$	-	-
11'	5,76	$4,61 \times 10^4$	$4,52 \times 10^4$	$2,70 \times 10^4$	0,60	$4,61 \times 10^4$	$4,61 \times 10^4$	$4,58 \times 10^4$	-	-
12	6,80	$4,46 \times 10^4$	$4,37 \times 10^4$	$2,80 \times 10^4$	0,64	$4,46 \times 10^4$	$4,46 \times 10^4$	$4,37 \times 10^4$	$2,70 \times 10^4$	0,60
12'	6,80	$4,46 \times 10^4$	$4,44 \times 10^4$	-	-	-	$4,46 \times 10^4$	$4,42 \times 10^4$	-	-
13	7,68	$5,12 \times 10^4$	$5,12 \times 10^4$	-	-	-	$5,12 \times 10^4$	$5,23 \times 10^4$	-	-
13'	7,68	$5,12 \times 10^4$	$5,12 \times 10^4$	-	-	-	$5,12 \times 10^4$	$5,16 \times 10^4$	-	-

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Siguiendo, por la misma causa, con un tiempo de agitación de 20 horas, una concentración inicial de $4,0 \times 10^4$ c.p.m./ml., y una temperatura de 40°C , se ha variado la concentración de ácido nítrico de $0,1 - 8 \text{ M}$ HNO_3 .

Los resultados obtenidos muestran un descenso brusco de $0,1$ a 1 M , muy suave de $1-2 \text{ M}$ haciéndose ya a partir de este valor constantemente nulo durante todo el intervalo estudiado (tabla XVII y fig. 27). Sigue pues la competencia entre los iones H^+ y Pu^+ siendo favorable al primero, por su menor tamaño y gran movilidad.

- d) Efecto de la concentración de plutonio.- Con un tiempo de contacto de 20 horas, una temperatura de 40°C y una concentración de $0,1 \text{ M}$ HNO_3 , se ha estudiado el efecto que sobre el coeficiente de reparto puede tener la concentración de plutonio en la fase acuosa. El intervalo de concentraciones estudiado ha sido $1-100 \text{ mg. Pu/l}$.

En la tabla XVIII pueden verse los resultados obtenidos. El coeficiente de reparto va aumentando al aumentar la concentración, pasa por un máximo y disminuye para concentraciones superiores (fig. 28).

El hecho de que exista un máximo en la curva indica que hay, en el proceso dos factores que se contraponen venciendo en cada caso uno de ellos.

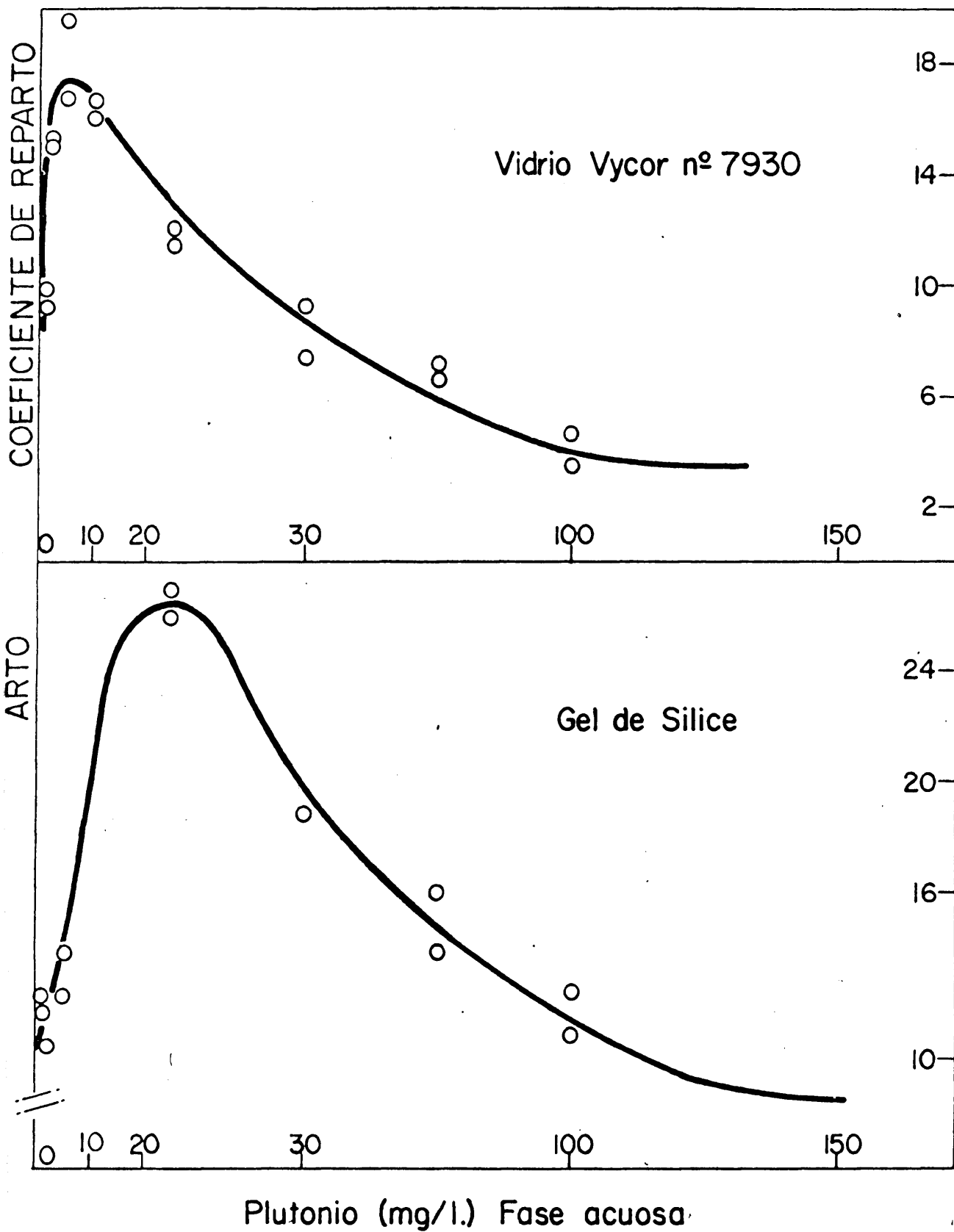


Fig. 28.- Variación del coeficiente de reparto (K_D) en función de la concentración de plutonio en la fase acuosa.
 Sistema: HNO_3 - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ - Cambiador.
 Tiempo de agitación: 20 horas
 Temperatura: 40°C .
 Concentración HNO_3 en la fase acuosa: 0,1 M.

TABLA XVIII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de plutonio.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Plutonio.

Tiempo de agitación: 20 horas.

Temperatura: 40°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador)

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. Pu mg/l.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Pu rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	1	$4,29 \times 10^4$	$3,04 \times 10^4$	$3,75 \times 10^5$	12,33	$4,29 \times 10^4$	$3,27 \times 10^4$	$3,08 \times 10^5$	9,41
1'	1	$4,29 \times 10^4$	$3,09 \times 10^4$	$3,60 \times 10^5$	11,65	$4,29 \times 10^4$	$3,23 \times 10^4$	$3,20 \times 10^5$	9,90
2	2	$8,29 \times 10^4$	$6,30 \times 10^4$	$5,99 \times 10^5$	9,50	$8,29 \times 10^4$	$5,52 \times 10^4$	$8,31 \times 10^5$	15,05
2'	2	$8,29 \times 10^4$	$5,99 \times 10^4$	$6,86 \times 10^5$	11,45	$8,29 \times 10^4$	$5,48 \times 10^4$	$8,46 \times 10^5$	15,43
3	5	$2,15 \times 10^5$	$1,51 \times 10^5$	$1,93 \times 10^6$	13,80	$2,15 \times 10^5$	$1,38 \times 10^5$	$2,30 \times 10^6$	16,67
3'	5	$2,15 \times 10^5$	$1,53 \times 10^5$	$1,87 \times 10^6$	12,22	$2,15 \times 10^5$	$1,30 \times 10^5$	$2,56 \times 10^6$	19,70
4	10	-	-	-	-	$4,22 \times 10^5$	$2,76 \times 10^5$	$4,42 \times 10^6$	16,01
4'	10	-	-	-	-	$4,22 \times 10^5$	$2,72 \times 10^5$	$4,51 \times 10^6$	16,60
5	25	$1,05 \times 10^6$	$5,50 \times 10^5$	$1,49 \times 10^7$	27,00	$1,05 \times 10^6$	$7,50 \times 10^5$	$9,00 \times 10^6$	12,00
5'	25	$1,05 \times 10^6$	$5,60 \times 10^5$	$1,46 \times 10^7$	26,17	$1,05 \times 10^6$	$7,60 \times 10^5$	$8,70 \times 10^6$	11,44

... / ...

TABLA XVIII - (continuación)

... / ...

6	50	$2,02 \times 10^6$	$1,24 \times 10^6$	$2,34 \times 10^7$	18,87	$2,02 \times 10^6$	$1,54 \times 10^6$	$1,40 \times 10^7$	9,28
6'	50	$2,02 \times 10^6$	$1,24 \times 10^6$	$2,34 \times 10^7$	18,87	$2,02 \times 10^6$	$1,62 \times 10^6$	$1,19 \times 10^7$	7,34
7	75	$3,15 \times 10^6$	$2,17 \times 10^6$	$3,01 \times 10^7$	13,87	$3,15 \times 10^6$	$2,53 \times 10^6$	$1,83 \times 10^7$	7,19
7'	75	$3,15 \times 10^6$	$2,06 \times 10^6$	$3,28 \times 10^7$	15,92	$3,15 \times 10^6$	$2,58 \times 10^6$	$1,72 \times 10^7$	6,66
8	100	$3,89 \times 10^6$	$2,75 \times 10^6$	$3,41 \times 10^7$	12,40	$3,89 \times 10^6$	$3,37 \times 10^6$	$1,55 \times 10^7$	4,59
8'	100	$3,89 \times 10^6$	$2,86 \times 10^6$	$3,10 \times 10^7$	10,83	$3,89 \times 10^6$	$3,49 \times 10^6$	$1,20 \times 10^7$	3,44

La adsorción de electrolitos está afectada por fuerzas electrostáticas. La tendencia de los contra-iones en el cambiador de difundirse a la disolución, produce una diferencia de potencial en la interfase cambiador-disolución. Es el llamado potencial Donnan que es más fuerte a disoluciones diluídas.

La característica de las isothermas de adsorción de este tipo es que aumenta el coeficiente de reparto al aumentar la concentración, mientras que en los modelos tipos Freundlich o Langmuir pasa lo contrario, al aumentar la concentración, el coeficiente disminuye.

Se tiene pues aclarado el distinto comportamiento de la curva de la figura 28, según regule uno u otro tipo de isoterms la pendiente será positiva o negativa.

4.5.2. Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Plutonio.

4.5.2.1. Introducción.

La misma serie de experiencias se han llevado a cabo cuando el cambiador utilizado ha sido el Unfired Vycor Glass, y es de esperar resultados análogos a los obtenidos con el Gel de sílice, puesto que en esencia el esqueleto de ambos es el mismo, una red silícea.

En este caso el tamaño de partícula con el que se ha trabajado ha sido 100-200 mallas Tyler.

4.5.2.2. Condiciones de operación.

Las condiciones de operación vienen dadas en el apartado 4.5.1.2.

4.5.2.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Para una concentración inicial de $3,52 \times 10$ c.p.m./ml. y $0,1 \text{ M HNO}_3$, y una temperatura de 25°C se ha estudiado el tiempo que se tarda en lograr el equilibrio, partiendo de media hora de agitación y aumentándolo hasta 24 horas.

Los resultados (tabla XIV y fig. 24) muestran un aumento del coeficiente, más lento pero con valores superiores al Gel de sílice, y una zona de estabilización a partir de unas 16 horas de tiempo de contacto.

Como se tuvieron los mismos problemas que ya se señalaron en 4.5.1.3., se repitió la curva de velocidad de cambio a una temperatura superior, 40°C . Los resultados obtenidos son similares, el equilibrio se obtiene hacia unas 16 horas de tiempo de contacto (tabla XV). Puede apreciarse dada la forma de ambas curvas, figs. 24 y 25, que no hay diferencia esencial entre ellas.

- b) Efecto de la temperatura.- Elegido como tiempo de contacto 20 horas, dando un gran margen de seguridad, se ha estudiado el efecto de la temperatura en

un intervalo de 25-60°C; siendo la concentración inicial de plutonio $3,34 \times 10^4$ c.p.m./ml. y $0,1 \text{ M}$ HNO_3 .

Los valores del coeficiente de reparto son menores a medida que aumenta la temperatura (tabla XVI). Sin embargo este descenso no es demasiado rápido, según puede apreciarse en la representación gráfico (fig. 26), obteniéndose para la temperatura más alta un coeficiente de reparto 7, lo cual supone todavía una apreciable fijación de plutonio en el cambiador.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Siendo las condiciones iniciales: 20 horas de agitación, 40°C de temperatura y $4,0 \times 10^4$ c.p.m./ml., se ha estudiado el intervalo de acidez $0,1-8 \text{ M}$ HNO_3 .

El plutonio retenido en el cambiador disminuye rápidamente, hasta hacerse nulo para una concentración en ácido de $1,5-2 \text{ M}$ y manteniéndose así todo lo largo del intervalo estudiado (Tabla XVII y figura 27).

- d) Efecto de la concentración de plutonio.- Para las mismas condiciones de tiempo y temperatura y $0,1 \text{ M}$ HNO_3 se ha variado la concentración de plutonio de 0,1-100 mg. Pu/l.

Los resultados que se han obtenido (tabla XVIII) muestran una variación similar a la que se consigue trabajando con Gel de sílice.

Las causas, son las mismas que se señalaron en 4.5.1.3. Ahora bien, el máximo está ligeramente desplazado hacia la izquierda (fig. 28) en la región de concentraciones entre 10 y 20 mg. Pu/l.

4.5.3. Discusión de los resultados.-

El plutonio IV, según se ha podido deducir se fija en los cambiadores.

La velocidad de cambio es lenta, sobre todo para el Unfired Vycor Glass, pues aunque la carga +4 influye positivamente, hay que tener en cuenta el radio iónico y éste es grande.

La temperatura influye poco. En el sistema Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Plutonio el coeficiente de reparto disminuye lentamente a medida que aumenta T, pero incluso a 60°C su valor es aproximadamente 8, más alto que para el cesio en cualesquiera condiciones. Con Gel de sílice la influencia es nula.

Así como el aumento de acidez hace bajar de una manera progresiva el valor del coeficiente hasta hacerse 0 para 2 M HNO₃, la concentración de plutonio, al principio hace que aumente ese valor, pasa por un máximo y luego disminuye pero de manera suave.

De acuerdo con lo estudiado hasta ahora, en las distintas fases de este capítulo se tiene:

- Cesio y plutonio se cargan en los dos cambiadores dependiendo esta carga de las condiciones de trabajo, pudiendo llegar a ser nula en ocasiones.
- Uranio no se fija en ninguno de los casos estudiados.

Se puede entonces realizar una primera separación del uranio, de cesio y plutonio y seguidamente estos dos, pueden separarse entre sí operando a temperaturas superiores a 50°C.

En estas condiciones el cesio apenas si quedaría retenido en el sólido, mientras que el plutonio con unos valores para su coeficiente de reparto de 8, podría fijarse adecuadamente.

4.6. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Estroncio.

Otro de los productos de fisión que se van a estudiar en este trabajo es el estroncio. Aunque en la fisión del uranio el elemento que se forma es el estroncio-90, emisor β , aquí se trabajará con Sr-85, emisor γ para facilitar el análisis del mismo ya que en la Sección de Combustibles Irrradiados está puesto a punto un espectrómetro. No hay diferencia en trabajar con uno u otro radionuclido, pues su comportamiento químico es idéntico y ésto es lo que en este trabajo interesa.

Las concentraciones con que se va a operar son del orden de trazadores y el radioisótopo utilizado ha sido Sr-85 en forma de $(NO_3)_2Sr$.

Como las experiencias efectuadas han dado valores de los coeficientes de reparto nulos, y las condiciones son las mismas, los resultados para ambos cambiadores van a ser incluidos en un mismo apartado.

4.6.1. Gél de sílice y Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Estroncio.

4.6.1.1. Introducción.

Las determinaciones de los coeficientes de reparto, se han hecho de acuerdo con la técnica seguida en los demás sistemas. Agitar en el aparato de la figura 12 las dos fases sólida y líquida y analizar antes y después la disolución. La diferencia entre ambos análisis son las cuentas por minuto que se quedan retenidas en el cambiador, y el cociente entre este número y la concentración de la disolución final o de equilibrio es el coeficiente de reparto.

4.6.1.2. Condiciones de operación.

Los tamaños de partícula utilizados han sido 200 mallas Tyler para Gel de sílice y 100-200 mallas Tyler para el Unfired Vycor Glass. La relación V/M, 30:1, y la velocidad de agitación la que da el aparato.

4.6.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Se han ensayado tiempos de contacto entre las dos fases a partir de 15 minutos hasta 4 horas. La temperatura y las

concentraciones de ácido nítrico y de estroncio se han mantenido constantes a 25°C, 0,1 M y 7,0 x 10⁴ c.p.m. respectivamente.

Los valores obtenidos para ambos cambiadores han dado como resultado coeficientes de reparto nulos a cualquier tiempo de contacto (tabla XIX).

- b) Efecto de la temperatura.- Para una concentración inicial en la fase acuosa de 0,1 M HNO₃ y 6,70 x 10⁴ c.p.m./ml. de Sr-85, se ha estudiado el intervalo de temperaturas 25-50°C agitando las muestras durante 4 horas.

También en este caso, tanto para Gel de sílice como para Unfired Vycor Glass, los coeficientes de reparto han sido nulos, ya que la concentración no ha variado después de la agitación (tabla XX).

- c) Efecto de la concentración de ácido.- Con un tiempo de agitación de 4 horas y una temperatura de 25°C se ha estudiado la posible variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico para un intervalo 0,1-4 M.

Los resultados obtenidos, que se muestran en la tabla XXI, indican que ninguno de los cambiadores utilizados es capaz de fijar el ión Sr⁺⁺.

TABLA XIX - Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Estroncio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/A: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador)

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tiem- po. hr.	Gel de sílice			Unfired Vycor Glass				
		Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Sr rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Sr rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,25	$7,23 \times 10^4$	$7,30 \times 10^4$	-	-	$7,23 \times 10^4$	$7,22 \times 10^4$	-	-
1'	0,25	$7,23 \times 10^4$	$7,24 \times 10^4$	-	-	$7,23 \times 10^4$	$7,21 \times 10^4$	-	-
2	0,50	$7,23 \times 10^4$	$7,25 \times 10^4$	-	-	$7,23 \times 10^4$	$7,25 \times 10^4$	-	-
2'	0,50	$7,23 \times 10^4$	$7,23 \times 10^4$	-	-	$7,23 \times 10^4$	$7,25 \times 10^4$	-	-
3	1,00	$6,91 \times 10^4$	$6,98 \times 10^4$	-	-	$6,91 \times 10^4$	$7,00 \times 10^4$	-	-
3'	1,00	$6,91 \times 10^4$	$7,01 \times 10^4$	-	-	$6,91 \times 10^4$	$6,95 \times 10^4$	-	-
4	2,00	$6,91 \times 10^4$	$6,98 \times 10^4$	-	-	$6,91 \times 10^4$	$7,01 \times 10^4$	-	-
4'	2,00	$6,91 \times 10^4$	$6,96 \times 10^4$	-	-	$6,91 \times 10^4$	$6,92 \times 10^4$	-	-
5	4,00	$6,87 \times 10^4$	$6,82 \times 10^4$	-	-	$6,87 \times 10^4$	$6,84 \times 10^4$	-	-
5'	4,00	$6,87 \times 10^4$	$6,88 \times 10^4$	-	-	$6,87 \times 10^4$	$6,91 \times 10^4$	-	-

TABLA XX - Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Estroncio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Relación V/l.: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura °C	Gel de sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Sr rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Sr rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	25	$6,87 \times 10^4$	$6,82 \times 10^4$	-	-	$6,87 \times 10^4$	$6,84 \times 10^4$	-	-
1'	25	$6,87 \times 10^4$	$6,88 \times 10^4$	-	-	$6,87 \times 10^4$	$6,91 \times 10^4$	-	-
2	30	$6,70 \times 10^4$	$6,77 \times 10^4$	-	-	$6,70 \times 10^4$	$6,71 \times 10^4$	-	-
2'	30	$6,70 \times 10^4$	$6,73 \times 10^4$	-	-	$6,70 \times 10^4$	$6,74 \times 10^4$	-	-
3	40	$6,64 \times 10^4$	$6,74 \times 10^4$	-	-	$6,64 \times 10^4$	$6,65 \times 10^4$	-	-
3'	40	$6,64 \times 10^4$	$6,63 \times 10^4$	-	-	$6,64 \times 10^4$	$6,68 \times 10^4$	-	-
4	50	$6,46 \times 10^4$	$6,57 \times 10^4$	-	-	$6,46 \times 10^4$	$6,57 \times 10^4$	-	-
4'	50	$6,46 \times 10^4$	$6,53 \times 10^4$	-	-	$6,46 \times 10^4$	$6,52 \times 10^4$	-	-

TABLA XXI

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Estroncio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. HNO ₃ M	Gel de Sílice			Unfired Vycor Glass				
		Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Sr rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Sr rete- nido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,10	6,87x10 ⁴	6,82x10 ⁴	-	-	6,87x10 ⁴	6,91x10 ⁴	-	-
1'	0,10	6,87x10 ⁴	6,88x10 ⁴	-	-	6,87x10 ⁴	6,84x10 ⁴	-	-
2	0,52	6,16x10 ⁴	6,14x10 ⁴	-	-	6,16x10 ⁴	6,15x10 ⁴	-	-
2'	0,52	6,16x10 ⁴	6,12x10 ⁴	-	-	6,16x10 ⁴	6,18x10 ⁴	-	-
3	1,08	5,83x10 ⁴	5,84x10 ⁴	-	-	5,83x10 ⁴	5,83x10 ⁴	-	-
3'	1,08	5,83x10 ⁴	5,80x10 ⁴	-	-	5,83x10 ⁴	5,94x10 ⁴	-	-
4	2,05	5,36x10 ⁴	5,35x10 ⁴	-	-	5,36x10 ⁴	5,36x10 ⁴	-	-
4'	2,05	5,36x10 ⁴	5,32x10 ⁴	-	-	5,36x10 ⁴	5,34x10 ⁴	-	-
5	4,04	4,44x10 ⁴	4,17x10 ⁴	-	-	4,44x10 ⁴	4,44x10 ⁴	-	-
5'	4,04	4,44x10 ⁴	4,23x10 ⁴	-	-	4,44x10 ⁴	4,38x10 ⁴	-	-

4.6.2. Discusión de los resultados.

Terminado el estudio del sistema puede considerarse lo siguiente:

El ión estroncio no se fija ni en Gel de sílice ni en Unfired Vycor Glass. No influyen las temperaturas ni la concentración de ácido nítrico, al menos en los intervalos estudiados.

Entonces, el estroncio en la hipotética corriente líquida de la mezcla de uranio, plutonio y productos de fisión, se iría junto con el uranio y podría así separarse de plutonio y cesio.

Se van diferenciando dos corrientes bien definidas, la primera sería la formada por los elementos que pasan a través del cambiador sin quedarse en él, y la segunda la que se formaría con el resto de los productos retenidos en la columna.

4.7. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Cerio.

Siguiendo con los productos que se forman en la fisión del uranio, se va a emprender ahora el estudio de otro nuevo elemento, componente de esa mezcla de productos de fisión, el cerio.

Para los ensayos de equilibrio se va a utilizar nitrato de Ce-144, y las concentraciones, a escala de trazadores.

Como en el sistema anterior los resultados para ambos cambiadores van a ser incluidos en un mismo apartado.

4.7.1. Gel de sílice y Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Cerio.

4.7.1.1. Introducción.

No es necesario volver a repetir, que el modo de efectuar las experiencias para determinar los coeficientes de reparto ha sido el mismo que se ha seguido en sistemas anteriores y que se seguirá para los restantes.

4.7.1.2. Condiciones de la operación.

Las condiciones en que se ha operado han sido: 10 ml. de disolución de ácido nítrico trazados con nitrato de Ce-144 se ha puesto en contacto hasta alcanzar el equilibrio con 0,33 gr. aproximadamente de Gel de sílice o Unfired Vycor Glass en sus tamaños de < 200 mallas y 100-200 mallas respectivamente, dando una relación V/M de 30:1.

Los cambiadores han sido tratados previamente con ácido nítrico 5 M para asegurar la total saturación de sus puntos activos.

4.7.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Con concentraciones iniciales en la fase acuosa de 0,1 M HNO₃ y $3,50 \times 10^4$ c.p.m./ml. y a una temperatura de 25°C, se han ensayado tiempos de contacto desde 0,25 a 4 horas.

En el caso de ambos cambiadores los resultados obtenidos para los coeficientes de reparto han sido nulos, lo que quiere decir que no ha habido intercambio entre el ión H^+ , presente en el cambiador y el ión Ce^{3+} de la disolución. Los datos numéricos se dan en la tabla XXII.

- b) Efecto de la temperatura.- Aunque se suponía que no iba a haber fijación de cerio a distintas temperaturas, se han hecho diversos ensayos en un intervalo de 25-50°C.

Las muestras se han agitado durante 4 horas, siendo sus concentraciones iniciales de 0,1 M HNO_3 y $3,50 \times 10^4$ c.p.m./ml. de Ce-144.

Los coeficientes de reparto que se han obtenido han sido iguales a cero, ya que las concentraciones no han variado después de la agitación. La temperatura no ha influido en el sentido de aumentar, o mejor, iniciar el cambio entre los iones (tabla XXIII).

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Con un tiempo de agitación de 4 horas, una temperatura de 25°C y una concentración del ión problema de $3,0 \times 10^4$ c.p.m./ml., se han llevado a cabo diversas experiencias variando la concentración de ácido nítrico de 0,1 a 4 M para investigar la posible fijación de cerio en los cambiadores.

TABLA XXII

- Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Cerio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia.	Tiempo hr.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ce rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial. c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ce rete- nido. c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,25	$3,52 \times 10^4$	$3,48 \times 10^4$	-	-	$3,52 \times 10^4$	$3,47 \times 10^4$	-	-
1'	0,25	$3,52 \times 10^4$	$3,47 \times 10^4$	-	-	$3,52 \times 10^4$	$3,48 \times 10^4$	-	-
2	0,50	$3,52 \times 10^4$	$3,46 \times 10^4$	-	-	$3,52 \times 10^4$	$3,50 \times 10^4$	-	-
2'	0,50	$3,52 \times 10^4$	$3,46 \times 10^4$	-	-	$3,52 \times 10^4$	$3,50 \times 10^4$	-	-
3	1,00	$3,52 \times 10^4$	$3,46 \times 10^4$	-	-	$3,52 \times 10^4$	$3,46 \times 10^4$	-	-
3'	1,00	$3,52 \times 10^4$	$3,48 \times 10^4$	-	-	$3,52 \times 10^4$	$3,48 \times 10^4$	-	-
4	2,00	$3,49 \times 10^4$	$3,46 \times 10^4$	-	-	$3,49 \times 10^4$	$3,46 \times 10^4$	-	-
4'	2,00	$3,49 \times 10^4$	$3,47 \times 10^4$	-	-	$3,49 \times 10^4$	$3,27 \times 10^4$	-	-
5	4,00	$3,49 \times 10^4$	$3,48 \times 10^4$	-	-	$3,49 \times 10^4$	$3,51 \times 10^4$	-	-
5'	4,00	$3,49 \times 10^4$	$3,45 \times 10^4$	-	-	$3,49 \times 10^4$	$3,49 \times 10^4$	-	-

TABLA XXIII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Cerio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura °C	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ce re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ce re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	25	$3,49 \times 10^4$	$3,48 \times 10^4$	-	-	$3,49 \times 10^4$	$3,51 \times 10^4$	-	-
1'	25	$3,49 \times 10^4$	$3,45 \times 10^4$	-	-	$3,49 \times 10^4$	$3,49 \times 10^4$	-	-
2	30	$3,53 \times 10^4$	$3,62 \times 10^4$	-	-	$3,53 \times 10^4$	$3,54 \times 10^4$	-	-
2'	30	$3,53 \times 10^4$	$3,58 \times 10^4$	-	-	$3,53 \times 10^4$	$3,51 \times 10^4$	-	-
3	40	$3,53 \times 10^4$	$3,51 \times 10^4$	-	-	$3,53 \times 10^4$	$3,50 \times 10^4$	-	-
3'	40	$3,53 \times 10^4$	$3,48 \times 10^4$	-	-	$3,53 \times 10^4$	$3,50 \times 10^4$	-	-
4	50	$3,51 \times 10^4$	$3,51 \times 10^4$	-	-	$3,51 \times 10^4$	$3,55 \times 10^4$	-	-
4'	50	$3,51 \times 10^4$	$3,47 \times 10^4$	-	-	$3,51 \times 10^4$	$3,54 \times 10^4$	-	-

Los resultados de la tabla XXIV, indican que no ha habido variación en las concentraciones de equilibrio, por tanto los valores de los coeficientes de reparto son nulos y puede decirse que tampoco cambiando la acidez del medio se logra fijar el ión problema, cerio en este caso.

4.7.2. Discusión de los resultados.

En las condiciones estudiadas, el ión Ce^{3+} no se fija en ninguno de los dos cambiadores empleados, aunque el tiempo de contacto sea alto.

Ni la temperatura, cuyo intervalo de 25-50°C ha sido investigado, ni la concentración de ácido nítrico del medio en un orden de molaridades de 0,1-4, influyen positivamente, en el coeficiente de reparto que sigue manteniéndose nulo.

El cerio por tanto, se une al uranio y al estroncio en la corriente líquida que pasa sin experimentar cambio alguno a través del Gel de sílice o del Unfired Vycor Glass, separándose así del plutonio y del cesio que hasta ahora son los únicos que permanecerían retenidos en la columna.

TABLA XXIV -

Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Cerio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Temperatura: 25°C

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador)

Expe- rien- cia.	Conc. HNO ₃	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ce re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ce re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
Núm.	M								
1	0,10	3,49x10 ⁴	3,48x10 ⁴	-	-	3,49x10 ⁴	3,51x10 ⁴	-	-
1'	0,10	3,49x10 ⁴	3,45x10 ⁴	-	-	3,49x10 ⁴	3,49x10 ⁴	-	-
2	0,53	3,46x10 ⁴	3,42x10 ⁴	-	-	3,46x10 ⁴	3,37x10 ⁴	-	-
2'	0,53	3,46x10 ⁴	3,40x10 ⁴	-	-	3,46x10 ⁴	3,42x10 ⁴	-	-
3	1,07	3,23x10 ⁴	3,23x10 ⁴	-	-	3,23x10 ⁴	3,22x10 ⁴	-	-
3'	1,07	3,23x10 ⁴	3,22x10 ⁴	-	-	3,23x10 ⁴	3,18x10 ⁴	-	-
4	2,07	2,96x10 ⁴	3,01x10 ⁴	-	-	2,96x10 ⁴	2,96x10 ⁴	-	-
4'	2,07	2,96x10 ⁴	2,94x10 ⁴	-	-	2,96x10 ⁴	2,98x10 ⁴	-	-
5	4,09	2,51x10 ⁴	2,50x10 ⁴	-	-	2,51x10 ⁴	2,46x10 ⁴	-	-
5'	4,09	2,51x10 ⁴	2,48x10 ⁴	-	-	2,51x10 ⁴	2,50x10 ⁴	-	-

4.8. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Circonio-Niobio.

El siguiente ión objeto de nuestro estudio es el circonio. Como isótopo radiactivo del circonio, se ha empleado el de peso atómico 95, ahora bien, este circonio no es puro, pues continuamente a partir de él y por desintegración se está formando su hijo niobio-95. Su comportamiento sin embargo es muy similar, pues tienen análogas características químicas, de ahí que los resultados sean útiles para los fines propuestos en esta investigación.

El circonio ha sido suministrado como complejo oxalato en 0,5 % de ácido oxálico. Para utilizarlo en los ensayos de equilibrio se ha eliminado el oxalato y se ha diluido varias veces con ácido nítrico. De esta manera, el único anión presente en la disolución inicial ha sido el NO_3^- .

4

4.8.1. Gel de sílice-Acido nítrico-Circonio-Niobio.

4.8.1.1. Introducción.

El circonio en disolución es poco conocido y puede tener diversos estados de valencia. De todos los estudios hasta ahora realizados se ha sacado la conclusión de que su estado de oxidación más estable es +4. Su comportamiento ha de ser semejante al plutonio, es de esperar por consiguiente que se fije en el cambiador.

Al principio del trabajo se ha hablado de la influencia que en el cambio iónico tiene el tamaño del ión que va a entrar en la red del sólido. Las disoluciones con las que se

trabaja están en un medio acuoso, por tanto un medio polar; luego el tamaño del radio de estos iones no será el de su radio iónico, sino el radio del ión solvatado.

Interesa entonces conocer las variables que intervienen en la solvatación. Las más importantes son el radio iónico y la carga eléctrica, cuanto menor sea el primero y mayor la segunda, mayor será la atracción que sufran las moléculas de agua y el radio del ión solvatado será mayor. Si se comparan los radios iónicos de Pu y Zr y sus estados de valencia, puede observarse que son muy semejantes los primeros e iguales los segundos. Se aclara pues la suposición hecha al principio del párrafo de la posible fijación del circonio.

4.8.1.2. Condiciones de operación.

Las condiciones iniciales de operación son las expuestas repetidamente en los epígrafes referentes a ello.

El tamaño de grano para Gel de sílice ha sido 200 mallas Tyler y la relación V/M, 30:1. La velocidad de agitación ha sido la máxima que ha permitido el aparato.

4.8.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- La curva de velocidad de cambio para circonio, se ha calculado a partir de un tiempo de contacto de 0,25 horas, aumentándolo progresivamente hasta 8 horas.

La temperatura mantenida constante a lo largo de todo el intervalo ha sido 25°C, y la concentración ini-

cial $0,1 \text{ M HNO}_3$ y $7,90 \text{ c.p.m./ml.}$ en Zr-Nb.

Los coeficientes de reparto han sido extraordinariamente altos, tabla XXV, y aumentan con el tiempo de agitación hasta permanecer constantes para 4 horas, fig. 29. Se observa que la velocidad de cambio es bastante alta, superior sobre todo a la de plutonio, debido a su radio iónico, pues aunque se ha dicho anteriormente que son análogos, es un poco superior del orden de centésimas de Å para este último elemento, y esta diferencia, aunque pequeña, deja ver su efecto en materiales cuyos tamaños de poro son extraordinariamente pequeños.

Para los ensayos en que se estudian las otras variables, se ha tomado de tiempo óptimo de agitación 6 horas. Como en los demás sistemas, el margen de seguridad que se da para alcanzar el equilibrio es bastante grande.

- b) Efecto de la temperatura.— Con un tiempo de agitación de 6 horas y una concentración inicial en la fase acuosa del orden de $7,5 \times 10^4 \text{ c.p.m./ml.}$ y $0,1 \text{ M HNO}_3$, se ha estudiado el intervalo de temperaturas entre 25 y 60°C.

En este caso, y por primera vez en el estudio de los distintos sistemas, se encuentra que el coeficiente de reparto aumenta, al ir aumentando la temperatura (tabla XXVI y fig. 30).

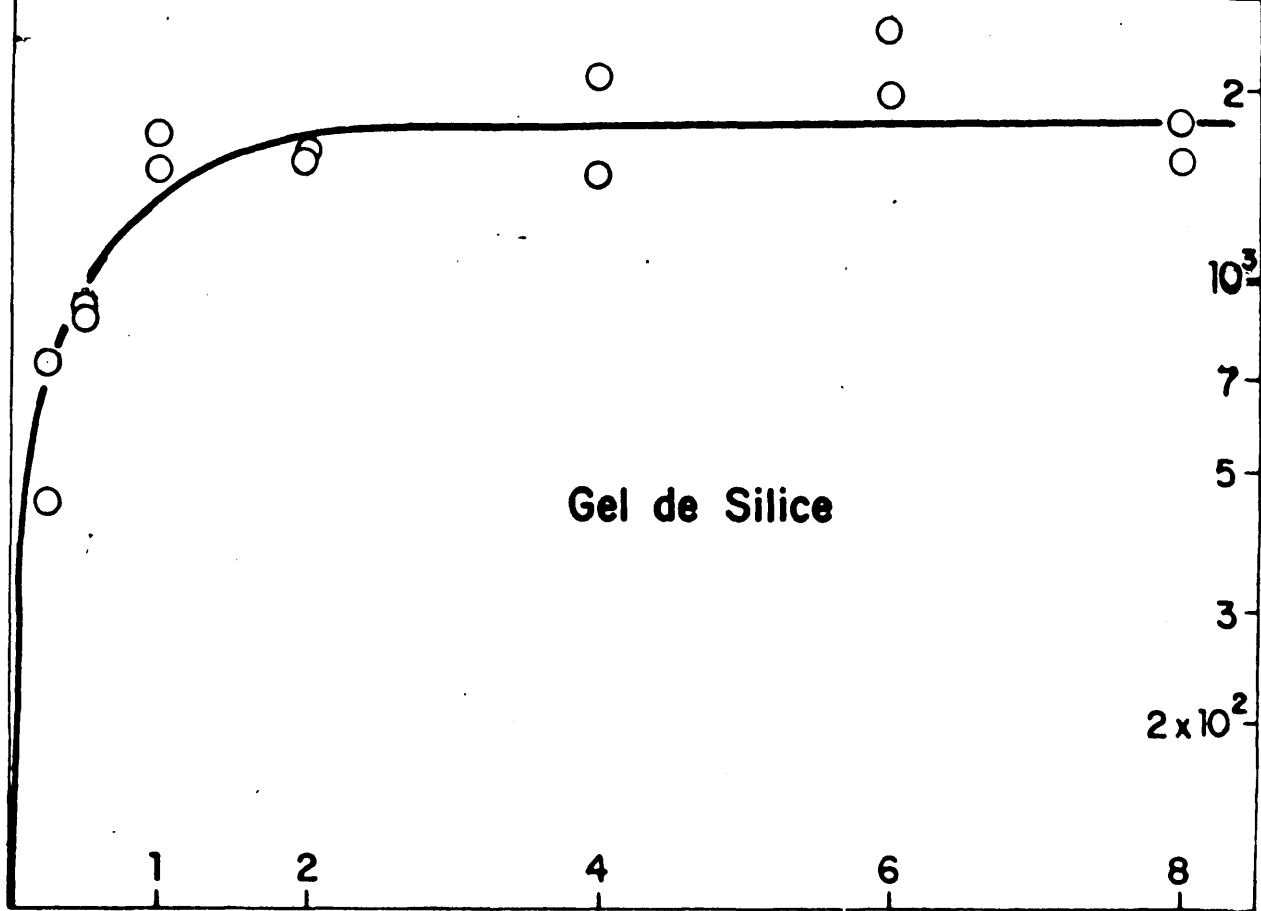
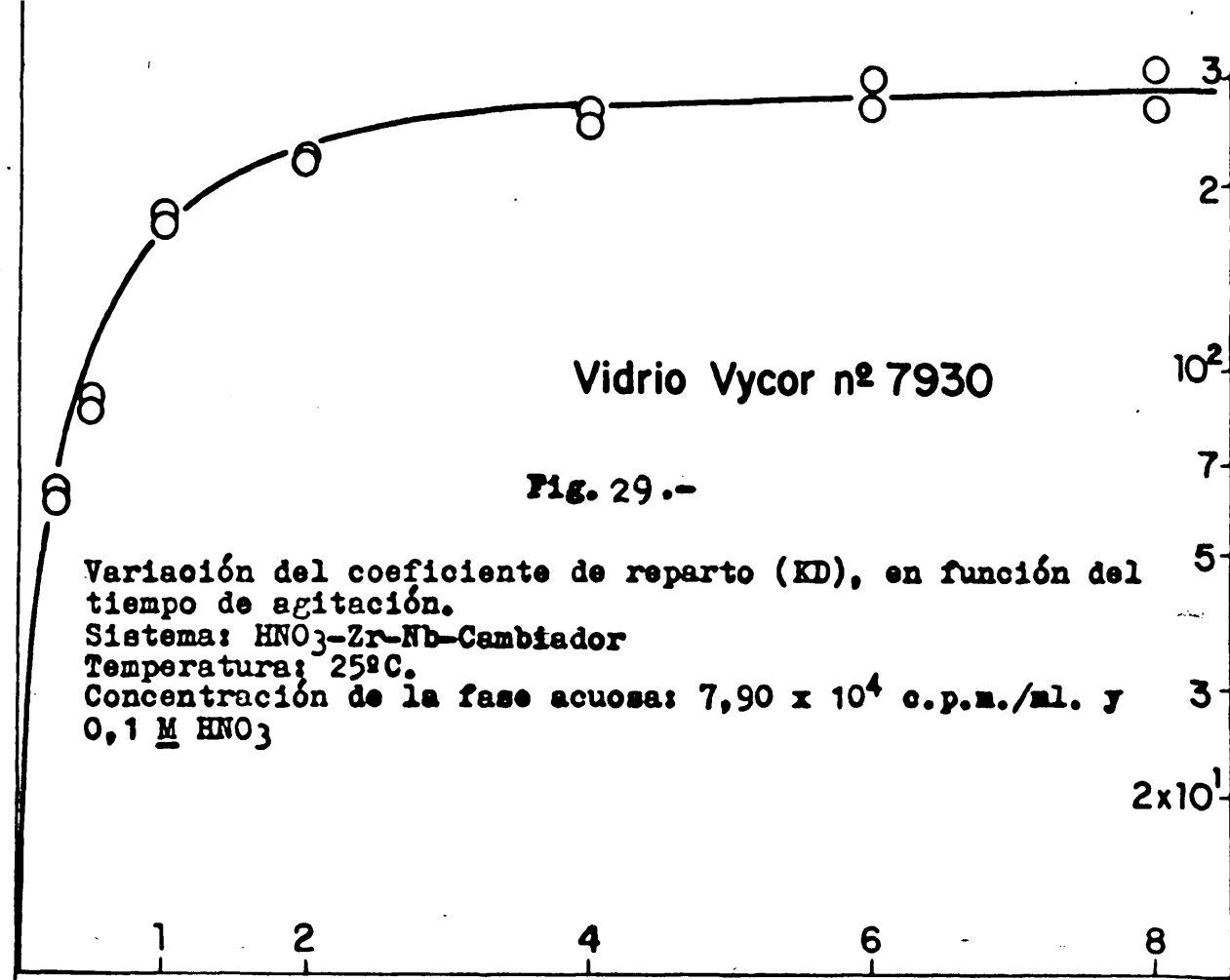
El cambio iónico no es una reacción química y generalmente tiene lugar sin grandes cambios de calor. Por

COEFICIENTE DE REPARTO

Vidrio Vycor nº 7930

Fig. 29.-

Variación del coeficiente de reparto (KD), en función del tiempo de agitación.
Sistema: HNO₃-Zr-Nb-Cambiador
Temperatura: 25°C.
Concentración de la fase acuosa: $7,90 \times 10^4$ c.p.m./ml. y $0,1 \text{ M HNO}_3$



Gel de Silice

Tiempo de agitación (horas)

TABLA XXV -

Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Circonio-Niobio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tiem- po hr.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Zr re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Zr re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,25	$7,98 \times 10^4$	$0,31 \times 10^4$	$2,30 \times 10^6$	$7,42 \times 10^2$	$7,98 \times 10^4$	$2,60 \times 10^4$	$1,62 \times 10^6$	$0,62 \times 10^2$
1'	0,25	$7,98 \times 10^4$	$0,51 \times 10^4$	$2,25 \times 10^6$	$4,41 \times 10^2$	$7,98 \times 10^4$	$2,66 \times 10^4$	$1,60 \times 10^6$	$0,60 \times 10^2$
2	0,50	$7,98 \times 10^4$	$0,27 \times 10^4$	$2,33 \times 10^6$	$8,63 \times 10^2$	$7,98 \times 10^4$	$2,09 \times 10^4$	$1,76 \times 10^6$	$0,84 \times 10^2$
2'	0,50	$7,98 \times 10^4$	$0,26 \times 10^4$	$2,33 \times 10^6$	$8,96 \times 10^2$	$7,98 \times 10^4$	$2,02 \times 10^4$	$1,78 \times 10^6$	$0,88 \times 10^2$
3	1,00	$7,98 \times 10^4$	$0,14 \times 10^4$	$2,36 \times 10^6$	$1,68 \times 10^3$	$7,98 \times 10^4$	$1,18 \times 10^4$	$2,05 \times 10^6$	$1,74 \times 10^2$
3'	1,00	$7,98 \times 10^4$	$0,16 \times 10^4$	$2,35 \times 10^6$	$1,47 \times 10^3$	$7,98 \times 10^4$	$1,22 \times 10^4$	$2,04 \times 10^6$	$1,67 \times 10^2$
4	2,00	$7,98 \times 10^4$	$0,15 \times 10^4$	$2,35 \times 10^6$	$1,56 \times 10^3$	$7,98 \times 10^4$	$0,97 \times 10^4$	$2,10 \times 10^6$	$2,16 \times 10^2$
4'	2,00	$7,98 \times 10^4$	$0,15 \times 10^4$	$2,36 \times 10^6$	$1,57 \times 10^3$	$7,98 \times 10^4$	$0,98 \times 10^4$	$2,10 \times 10^6$	$2,14 \times 10^2$
5	4,00	$7,98 \times 10^4$	$0,16 \times 10^4$	$2,34 \times 10^6$	$1,46 \times 10^3$	$7,98 \times 10^4$	$0,83 \times 10^4$	$2,15 \times 10^6$	$2,59 \times 10^2$
5'	4,00	$7,98 \times 10^4$	$0,11 \times 10^4$	$2,37 \times 10^6$	$2,15 \times 10^4$	$7,98 \times 10^4$	$0,86 \times 10^4$	$2,13 \times 10^6$	$2,48 \times 10^2$

... / ...

TABLA XXV - (Continuación)

... / ...

6	6,00	$7,83 \times 10^4$	$0,09 \times 10^4$	$2,32 \times 10^6$	$2,57 \times 10^3$	$7,83 \times 10^4$	$0,72 \times 10^4$	$2,13 \times 10^6$	$2,96 \times 10^2$
6'	6,00	$7,83 \times 10^4$	$0,12 \times 10^4$	$2,31 \times 10^6$	$1,92 \times 10^3$	$7,83 \times 10^4$	$0,79 \times 10^4$	$2,11 \times 10^6$	$2,67 \times 10^2$
7	8,00	$7,53 \times 10^4$	$0,14 \times 10^4$	$2,24 \times 10^6$	$1,54 \times 10^3$	$7,53 \times 10^4$	$0,67 \times 10^4$	$2,07 \times 10^6$	$3,08 \times 10^2$
7'	8,00	$7,53 \times 10^4$	$0,13 \times 10^4$	$2,24 \times 10^6$	$1,75 \times 10^3$	$7,53 \times 10^4$	$0,76 \times 10^4$	$2,03 \times 10^6$	$2,67 \times 10^2$

COEFICIENTE DE REPARTO

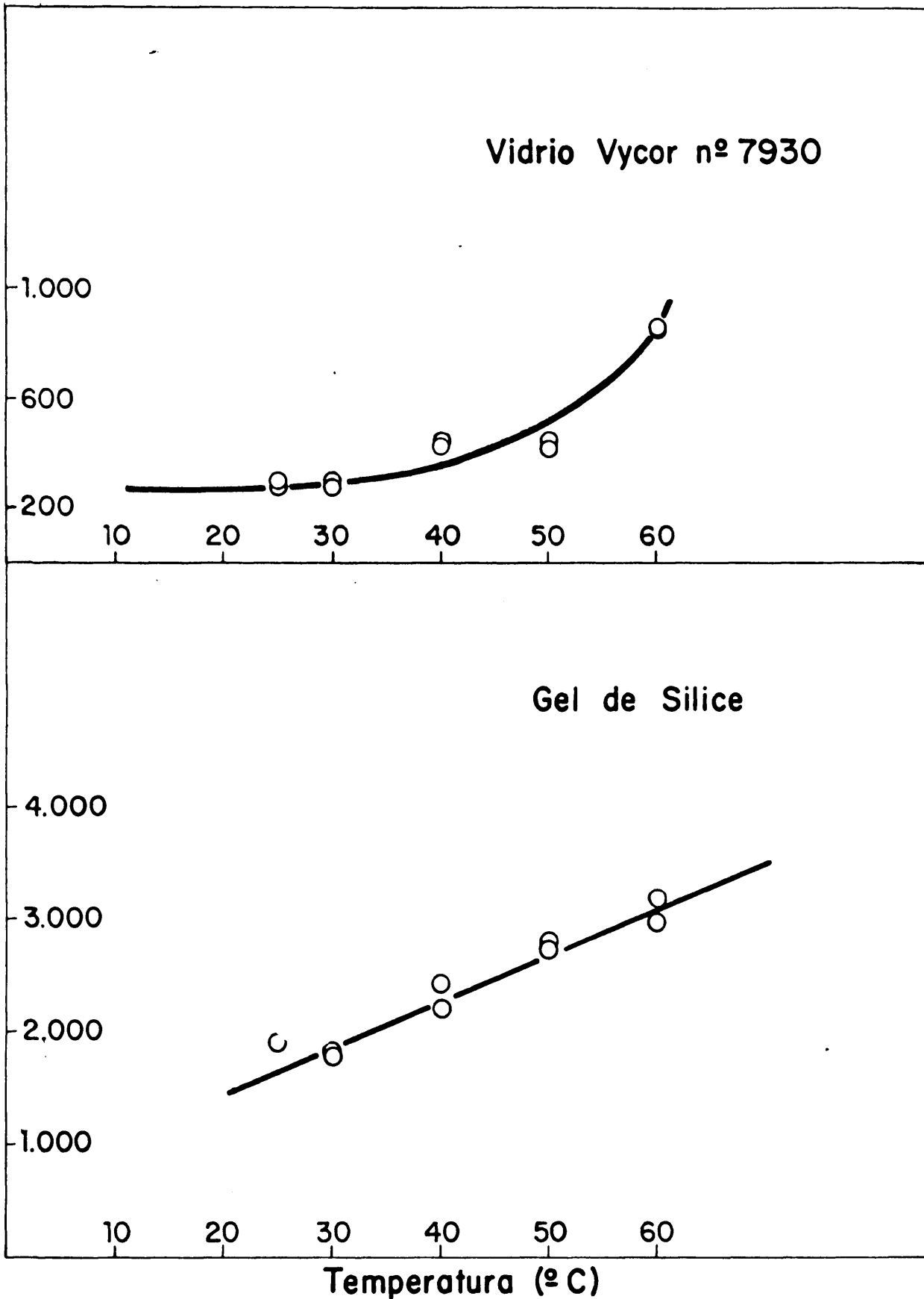


Fig. 30.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la temperatura.
Sistema: HNO_3 -Zr-Nb-Cambiador
Tiempo de agitación: 6 horas
Concentración de la fase acuosa: $7,50 \times 10^4$ c.p.m./ml.
 $0,1 \text{ M HNO}_3$

TABLEA XXVI

- Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Circonio-Niobio.

Tiempo de agitación: 6 horas.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de dicoloración y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Experiencia. Núm.	Temperatura °C	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m./ml.	Concent. equilib. c.p.m./ml.	Zr re-tenido c.p.m./gr.	Coefic. de reparto.	Concent. inicial c.p.m./ml.	Concent. equilib. c.p.m./ml.	Zr re-tenido c.p.m./gr.	Coefic. de reparto.
1	25	$7,83 \times 10^4$	$0,90 \times 10^3$	$2,32 \times 10^6$	$2,57 \times 10^3$	$7,83 \times 10^4$	$0,72 \times 10^4$	$2,13 \times 10^6$	$2,96 \times 10^2$
1'	25	$7,83 \times 10^4$	$1,20 \times 10^3$	$2,31 \times 10^6$	$1,92 \times 10^3$	$7,83 \times 10^4$	$0,79 \times 10^4$	$2,11 \times 10^6$	$2,67 \times 10^2$
2	30	$7,48 \times 10^4$	$1,22 \times 10^3$	$2,22 \times 10^6$	$1,82 \times 10^3$	$7,48 \times 10^4$	$0,69 \times 10^4$	$2,04 \times 10^6$	$2,95 \times 10^2$
2'	30	$7,48 \times 10^4$	$1,24 \times 10^3$	$2,22 \times 10^6$	$1,80 \times 10^3$	$7,48 \times 10^4$	$0,68 \times 10^4$	$2,04 \times 10^6$	$2,98 \times 10^2$
3	40	$7,49 \times 10^4$	$0,91 \times 10^3$	$2,22 \times 10^6$	$2,44 \times 10^3$	$7,49 \times 10^4$	$0,48 \times 10^4$	$2,11 \times 10^6$	$4,39 \times 10^2$
3'	40	$7,49 \times 10^4$	$1,00 \times 10^3$	$2,21 \times 10^6$	$2,21 \times 10^3$	$7,49 \times 10^4$	$0,48 \times 10^4$	$2,11 \times 10^6$	$4,35 \times 10^2$
4	50	$7,40 \times 10^4$	$0,81 \times 10^3$	$2,22 \times 10^6$	$2,74 \times 10^3$	$7,40 \times 10^4$	$0,46 \times 10^4$	$2,08 \times 10^6$	$4,54 \times 10^2$
4'	50	$7,40 \times 10^4$	$0,80 \times 10^3$	$2,21 \times 10^6$	$2,76 \times 10^3$	$7,40 \times 10^4$	$0,49 \times 10^4$	$2,07 \times 10^6$	$4,20 \times 10^2$
5	60	$7,05 \times 10^4$	$0,71 \times 10^3$	$2,11 \times 10^6$	$2,97 \times 10^3$	$7,05 \times 10^4$	$0,24 \times 10^4$	$2,04 \times 10^6$	$8,36 \times 10^2$
5'	60	$7,05 \times 10^4$	$0,66 \times 10^3$	$2,11 \times 10^6$	$3,20 \times 10^3$	$7,05 \times 10^4$	$0,24 \times 10^4$	$2,05 \times 10^6$	$8,47 \times 10^2$

consiguiente la dependencia del equilibrio de la temperatura es muy pequeña. Cuando además del proceso de cambio ocurren casos de formación de complejos, de pares de iones, etc., la temperatura influye, pero no por el cambio iónico en sí, sino por algo distinto de él.

Ahora bien, estos fenómenos se ven retardados por un aumento de la temperatura y la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Esto es lo que ocurre con frecuencia, pero no en todos los casos. Hay excepciones sobre todo en los sistemas que poseen contra-iones de diferentes valencias. A este segundo hecho no se le ha podido encontrar todavía una interpretación convincente.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Operando con un tiempo de agitación de 6 horas y una temperatura de 25°C, se ha estudiado la variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico en un intervalo de 0,1-5 M.

Los valores obtenidos para dichos coeficientes disminuyen a medida que aumenta la acidez del medio, tabla XXVII. La forma de la curva representativa de estos valores, figura 31, indica un descenso brusco en la región de 0,1 a 1 M, para ser más suave y hacerse constante a partir de 2 M aproximadamente. Lo característico de este sistema Cambiador-Acido nítrico-Circonio-Niobio consiste en que los coeficientes de reparto no llegan a ser nulos, sino que la constancia

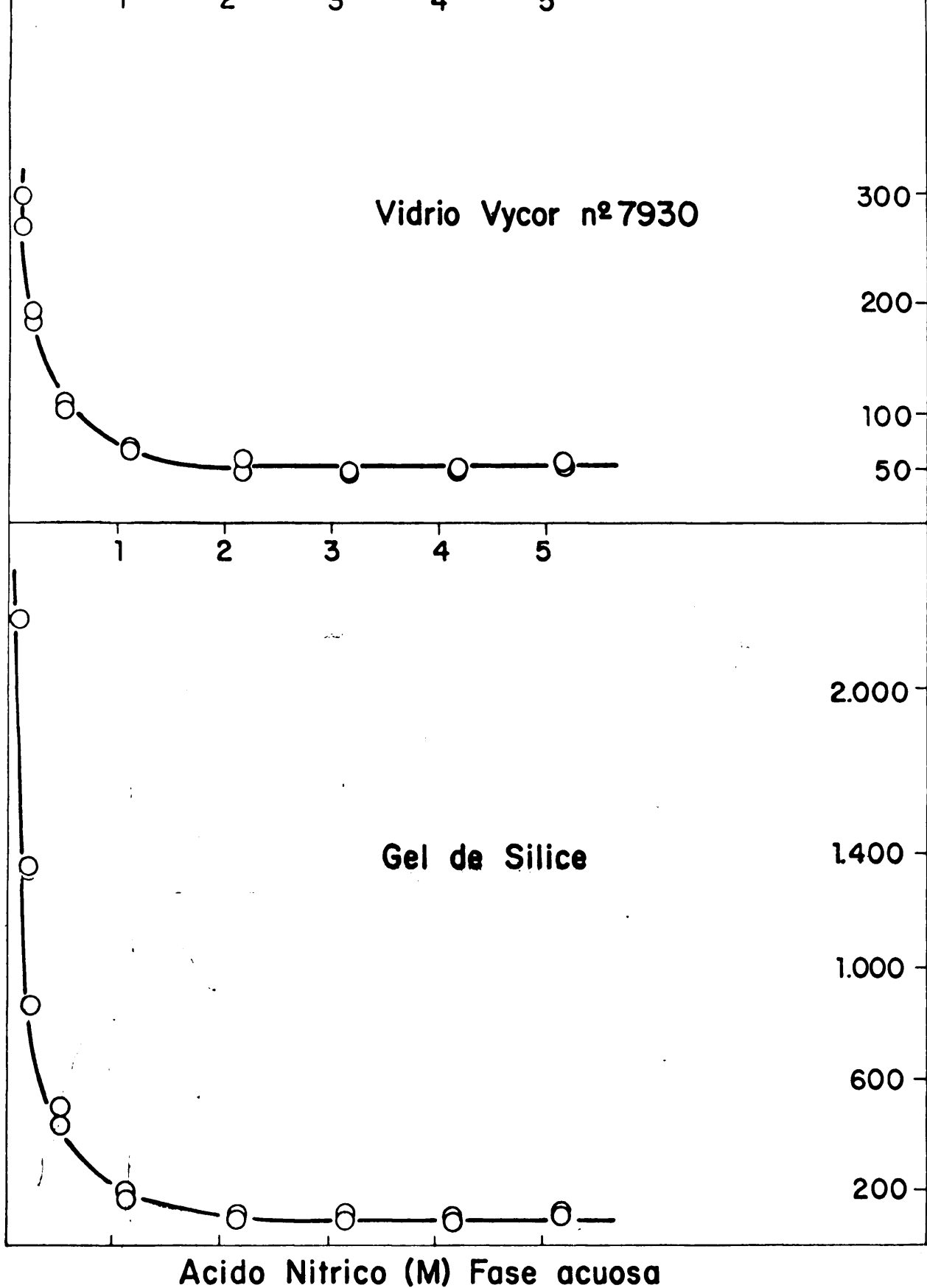


Fig. 31 .- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa.
 Sistema: HNO₃-Zr-Nb-Cambiador.
 Tiempo de agitación: 6 horas.
 Temperatura: 25°C.
 Concentración de la fase acuosa: 6,16 x 10⁴ c.p.m./ml.

TABLA XXVII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Circonio-Niobio.
 Tiempo de agitación: 4 horas.
 Temperatura: 25°C.
 Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. HNO ₃ M	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Zr re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Zr re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,10	7,83x10 ⁴	0,90x10 ³	2,32x10 ⁶	2,58x10 ³	7,83x10 ⁴	7,20x10 ³	2,13x10 ⁶	2,96x10 ²
1'	0,10	7,83x10 ⁴	1,20x10 ³	2,31x10 ⁶	1,92x10 ³	7,83x10 ⁴	7,90x10 ³	2,11x10 ⁶	2,67x10 ²
2	0,21	6,67x10 ⁴	2,24x10 ³	1,94x10 ⁶	0,87x10 ³	6,67x10 ⁴	9,02x10 ³	1,73x10 ⁶	1,92x10 ²
2'	0,21	6,67x10 ⁴	1,45x10 ³	1,97x10 ⁶	1,36x10 ²	6,67x10 ⁴	9,43x10 ⁴	1,72x10 ⁶	1,82x10 ²
3	0,53	6,84x10 ⁴	4,46x10 ³	1,93x10 ⁶	4,33x10 ²	6,84x10 ⁴	1,53x10 ⁴	1,60x10 ⁶	1,05x10 ²
3'	0,53	6,84x10 ⁴	3,89x10 ³	1,94x10 ⁶	4,99x10 ²	6,84x10 ⁴	1,48x10 ⁴	1,61x10 ⁶	1,09x10 ²
4	1,10	6,16x10 ⁴	9,13x10 ³	1,58x10 ⁶	1,73x10 ²	6,16x10 ⁴	1,96x10 ⁴	1,27x10 ⁶	0,65x10 ²
4'	1,10	6,16x10 ⁴	8,25x10 ³	1,60x10 ⁶	1,94x10 ²	6,16x10 ⁴	1,90x10 ⁴	1,28x10 ⁶	0,67x10 ²
5	2,14	5,65x10 ⁴	1,22x10 ⁴	1,34x10 ⁶	1,10x10 ²	5,65x10 ⁴	2,21x10 ⁴	1,03x10 ⁶	0,47x10 ²
5'	2,14	5,65x10 ⁴	1,20x10 ⁴	1,34x10 ⁶	1,12x10 ²	5,65x10 ⁴	1,91x10 ⁴	1,12x10 ⁶	0,59x10 ²

... / ...

TABLA XXVII - (continuación)

... / ...

6	3, 14	$5,10 \times 10^4$	$1,26 \times 10^4$	$1,16 \times 10^6$	$0,92 \times 10^2$	$5,10 \times 10^4$	$2,02 \times 10^4$	$9,22 \times 10^5$	$0,46 \times 10^2$
6'	3, 14	$5,10 \times 10^4$	$1,12 \times 10^4$	$1,20 \times 10^6$	$1,07 \times 10^2$	$5,10 \times 10^4$	$3,04 \times 10^4$	$9,20 \times 10^5$	$0,45 \times 10^2$
7	4, 14	$4,46 \times 10^4$	$1,05 \times 10^4$	$1,02 \times 10^6$	$0,97 \times 10^2$	$4,46 \times 10^4$	$1,76 \times 10^4$	$8,09 \times 10^5$	$0,46 \times 10^2$
7'	4, 14	$4,46 \times 10^4$	$1,03 \times 10^4$	$1,03 \times 10^6$	$1,00 \times 10^2$	$4,46 \times 10^4$	$1,75 \times 10^4$	$8,14 \times 10^5$	$0,46 \times 10^2$
8	5, 15	$4,12 \times 10^4$	$9,13 \times 10^3$	$0,97 \times 10^6$	$1,06 \times 10^2$	$4,12 \times 10^4$	$1,51 \times 10^4$	$7,82 \times 10^5$	$0,52 \times 10^2$
8'	5, 15	$4,12 \times 10^4$	$8,81 \times 10^3$	$0,97 \times 10^6$	$1,10 \times 10^2$	$4,12 \times 10^4$	$1,50 \times 10^4$	$7,86 \times 10^5$	$0,52 \times 10^2$

de la curva llega a valores suficientemente altos, alrededor de 100.

- d) Efecto de la concentración de circonio.- Se ha estudiado a una temperatura de 25°C, una acidez de 0,1 M HNO_3 y con un tiempo de agitación de 6 horas, el efecto de la concentración inicial de circonio en la fase acuosa de 1-100 mg. Zr/l.

En la tabla XXVIII pueden verse los resultados obtenidos que, disminuyen a medida que aumenta la concentración. Los valores mínimos han sido de 100 para 75 y 100 mg. Zr/l. (fig. 32).

4.8.2. Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Circonio-Niobio.

4.8.2.1. Introducción.

Una nueva serie de ensayos, análogos a los ya citados se han llevado a cabo utilizando en este caso como cambiador el Unfired Vycor Glass. El tamaño de partícula utilizado en este caso ha sido 100-200 mallas Tyler. Es de esperar con este cambiador que los resultados sigan la misma línea de funcionamiento que con el Gel de sílice.

4.8.2.2. Condiciones de operación.

Las condiciones iniciales en que se ha operado han sido las del epígrafe 4.8.1.2.

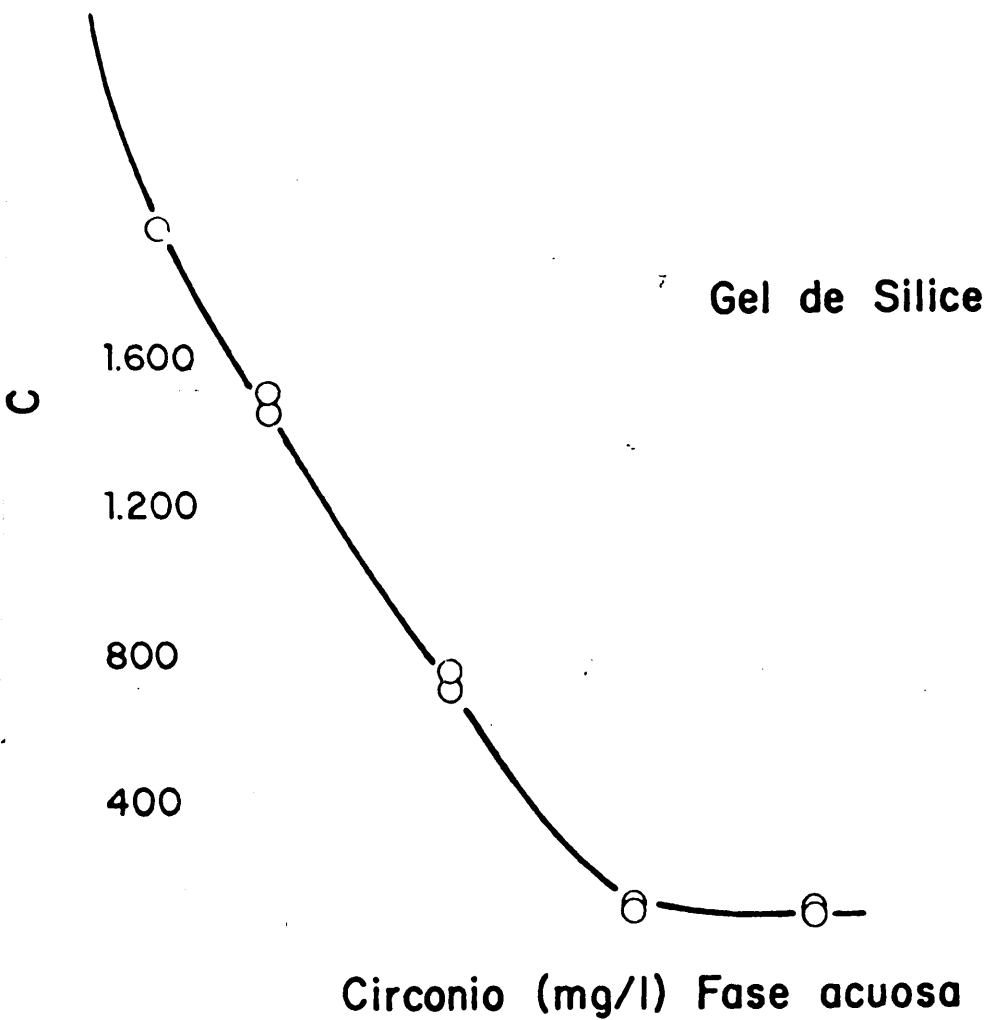
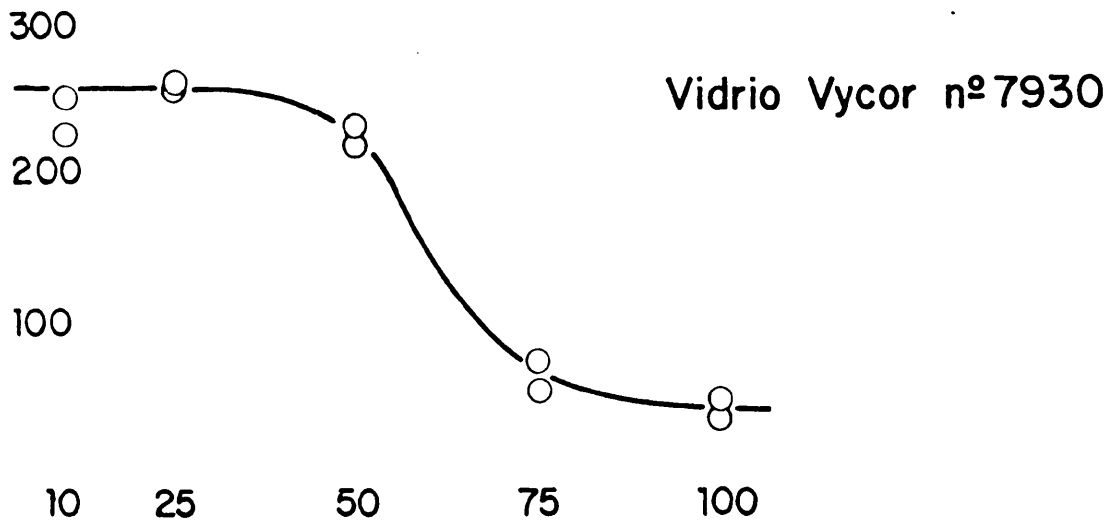


Fig. 32.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la concentración de circonio en la fase acuosa.
 Sistema: HNO_3 -Zr-Nb-Cambiador
 Tiempo de agitación: 6 horas
 Temperatura: 25°C .
 Concentración HNO_3 en la fase acuosa: $0,1 \text{ M}$

TABLA XXVIII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de circonio.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Circonio-Niobio.

Tiempo de agitación: 6 horas.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expé- rien- cia.	Conc. Zr mg/l.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Zr re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Zr re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	1	$6,08 \times 10^4$	-	-	-	$6,08 \times 10^4$	$6,36 \times 10^3$	$1,64 \times 10^6$	$2,58 \times 10^2$
1'	1	$6,08 \times 10^4$	$0,70 \times 10^3$	$1,80 \times 10^6$	$2,57 \times 10^3$	$6,08 \times 10^4$	$5,99 \times 10^3$	$1,65 \times 10^6$	$2,75 \times 10^2$
2	10	$5,91 \times 10^4$	$0,90 \times 10^3$	$1,75 \times 10^6$	$1,94 \times 10^3$	$5,91 \times 10^4$	$6,92 \times 10^3$	$1,57 \times 10^6$	$2,27 \times 10^2$
2'	10	$5,91 \times 10^4$	-	-	-	$5,91 \times 10^4$	$6,23 \times 10^3$	$1,58 \times 10^6$	$2,54 \times 10^2$
3	25	$5,96 \times 10^4$	$1,21 \times 10^3$	$1,75 \times 10^6$	$1,47 \times 10^3$	$5,96 \times 10^4$	$6,22 \times 10^3$	$1,61 \times 10^6$	$2,59 \times 10^2$
3'	25	$5,96 \times 10^4$	$1,18 \times 10^3$	$1,76 \times 10^6$	$1,49 \times 10^3$	$5,96 \times 10^4$	$6,24 \times 10^3$	$1,60 \times 10^6$	$2,56 \times 10^2$
4	50	$6,07 \times 10^4$	$2,52 \times 10^3$	$1,75 \times 10^6$	$6,94 \times 10^2$	$6,07 \times 10^4$	$7,33 \times 10^3$	$1,60 \times 10^6$	$2,18 \times 10^2$
4'	50	$6,07 \times 10^4$	$2,34 \times 10^3$	$1,77 \times 10^6$	$7,56 \times 10^2$	$6,07 \times 10^4$	$7,00 \times 10^3$	$1,62 \times 10^6$	$2,31 \times 10^2$
5	75	$3,48 \times 10^4$	$7,85 \times 10^3$	$8,14 \times 10^5$	$1,04 \times 10^2$	$3,48 \times 10^4$	$1,29 \times 10^4$	$6,58 \times 10^5$	$0,51 \times 10^2$
5'	75	$3,48 \times 10^4$	$7,16 \times 10^3$	$8,29 \times 10^5$	$1,16 \times 10^2$	$3,48 \times 10^4$	$1,02 \times 10^4$	$7,43 \times 10^5$	$0,73 \times 10^2$
6	100	$3,52 \times 10^4$	$8,08 \times 10^3$	$8,14 \times 10^5$	$1,01 \times 10^2$	$3,52 \times 10^4$	$1,65 \times 10^4$	$5,60 \times 10^5$	$0,34 \times 10^2$
6'	100	$3,52 \times 10^4$	$7,81 \times 10^3$	$8,27 \times 10^5$	$1,06 \times 10^2$	$3,52 \times 10^4$	$1,43 \times 10^4$	$6,29 \times 10^5$	$0,44 \times 10^2$

4.8.2.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- A partir de un tiempo de agitación de las dos fases de 0,25 horas y hasta 8 horas, se ha calculado el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio. La temperatura de trabajo ha sido 25°C y las concentraciones iniciales de ácido nítrico e ión problema 0,1 M y $7,50 \times 10^4$ c.p.m./ml. respectivamente.

Los resultados obtenidos señalan como tiempo óptimo de contacto 6 horas, cuyo punto representativo está dentro de la zona límite de la curva (fig.29). Los valores numéricos de los coeficientes de reparto son altos, tabla XXV, sin embargo no llegan a alcanzar los que se obtendrían con el cambiador anterior. Esta diferencia se debe a la distinta porosidad de los dos materiales.

- b) Efecto de la temperatura.- Para una concentración inicial de 0,1 M y a $7,5 \times 10^4$ c.p.m./ml., y una agitación de 6 horas, se ha investigado el efecto de la temperatura en el intervalo 25-60°C.

Se encuentra de nuevo aquí el comportamiento señalado para el Gel de sílice, el coeficiente de reparto aumenta al aumentar la temperatura, tabla XXVI, pero lo hace de una manera más suave. En el caso del Gel de sílice la figura representativa de estos puntos era una recta de pendiente positiva, y para el Unifired Vycor Glass es una curva, figura 30.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Para las mismas condiciones iniciales, 6 horas de tiempo de contacto y 25°C de temperatura, se ha variado la concentración de ácido nítrico de 0,1-5 M.

Los valores de los coeficientes de reparto representativos del equilibrio, disminuyen a medida que aumenta la acidez, llegando a ser constantes e iguales a 50 a partir de una concentración de ácido 2 M, tabla XXVII y fig. 31.

- d) Efecto de la concentración de circonio.- Con un tiempo de agitación de 6 horas, una temperatura de 25°C y una acidez de 0,1 M HNO_3 se ha estudiado el intervalo de concentraciones de circonio de 1-100 mg/l. para ver la posible influencia de esta variable en el equilibrio.

De los resultados obtenidos, tabla XXVIII, se deduce que existe una primera zona en la que la concentración no tiene apenas influencia, una segunda zona en que al aumentar la concentración hace disminuir el coeficiente y una tercera zona en la que los valores de los coeficientes de reparto vuelven a permanecer constantes pero a valores más bajos, alrededor de 50. Estos puntos se representan en la figura 32, y dan una curva que posee a una concentración entre 50 y 75 mg/l. un punto de inflexión.

4.8.3. Discusión de los resultados.

Se ha visto que los coeficientes de reparto para circonio en los dos cambiadores son muy altos y permanecen con valores convenientes para el trabajo en columna, incluso en las peores condiciones iniciales de operación.

La velocidad de cambio para este ión no es demasiado alta, pues a unas 4 horas de contacto íntimo de las fases se llega a establecer el equilibrio.

La temperatura influye aumentando los coeficientes al aumentar ella misma. Este efecto, contrario a los que hemos visto en otros iones, se ha intentado ya explicar en el epígrafe correspondiente a dicha variable.

En cuanto a la acidez, al aumentar, hace que disminuyan los valores del coeficiente, pero sin llegar en ningún caso a hacerlos nulos, sino de unos 100 y 50 para Gel de sílice y Unfired Vycor Glass respectivamente.

La concentración de circonio en la fase acuosa tiene un efecto análogo, disminuye los coeficientes de reparto hasta los mismos límites aproximadamente señalados.

De acuerdo con lo estudiado hasta el momento, y en términos comparativos, el circonio es el ión que mejor queda retenido en los cambiadores. En otras palabras, la selectividad del Gel de sílice y del Unfired Vycor Glass es mayor para circonio que para cualquiera de los otros elementos estudiados.

Se tiene pues, que para separar Zr-Nb del resto de los componentes estudiados, basta trabajar a 2-3 M de acidez, en estas condiciones él será el único catión que permanezca en el cambiador.

4.9. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Rutenio.

El siguiente producto de fisión que va a ser objeto de estudio es el rutenio. El radioisótopo utilizado en estas investigaciones es el Ru-106, emisor γ , en forma de complejo de nitrosil-rutenio en 8-10 M HNO_3 , en concentraciones a escala de trazadores.

Los resultados obtenidos con los dos cambiadores se van a citar en el mismo apartado, ya que el rutenio entra dentro del grupo de iones cuya fijación es totalmente negativa.

4.9.1. Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Rutenio.

4.9.1.1. Introducción.

Se han efectuado las determinaciones del coeficiente de reparto en función de las variables que más pueden influir en el equilibrio.

El sistema de determinación ha sido el mismo de siempre, agitar ambas fases y analizar las disoluciones acuosas antes y después del contacto.

Los cambiadores utilizados han sido tratados previamente con ácido nítrico 5 M.

4.9.1.2. Condiciones de operación.

Los tamaños de partículas utilizados han sido < 200 mallas Tyler para Gel de Sílice y 100-200 mallas Tyler para Unfired Vycor Glass. La relación V/M se ha mantenido 30:1, utilizando 10 ml. de disolución acuosa trazada con Ru-106 y 0,33 gr. de cambiador, exactamente pesados en cada caso.

Los ensayos se han hecho dobles en todos los casos.

4.9.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Con una temperatura de 25°C y unas concentraciones en la fase acuosa de 0,1 M y 6,14 c.p.m./ml. para ácido nítrico y rutenio respectivamente, se han llevado a cabo diversos ensayos, para determinar el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio. Se ha partido de 0,25 horas y se ha ido aumentando el tiempo progresivamente hasta 4 horas.

Los resultados obtenidos, tabla XXIX, indican que en todo el intervalo no ha habido variación en la concentración de rutenio después del contacto de las dos fases, lo que significa que el rutenio no se fija en los cambiadores, sino que pasa a través de ellos sin experimentar cambio alguno. Puede suponerse que si con 4 horas de agitación el resultado es negativo,

TABLA XXIX

- Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Rutenio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia.	Tiempo hr.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ru re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ru re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,25	6,17x10 ⁴	6,08x10 ⁴	-	-	6,17x10 ⁴	6,15x10 ⁴	-	-
1'	0,25	6,17x10 ⁴	6,08x10 ⁴	-	-	6,17x10 ⁴	6,13x10 ⁴	-	-
2	0,50	6,17x10 ⁴	6,12x10 ⁴	-	-	6,17x10 ⁴	6,12x10 ⁴	-	-
2'	0,50	6,17x10 ⁴	6,16x10 ⁴	-	-	6,17x10 ⁴	6,12x10 ⁴	-	-
3	1,00	6,13x10 ⁴	5,88x10 ⁴	-	-	6,13x10 ⁴	6,09x10 ⁴	-	-
3'	1,00	6,13x10 ⁴	6,15x10 ⁴	-	-	6,13x10 ⁴	6,00x10 ⁴	-	-
4	2,00	6,14x10 ⁴	6,14x10 ⁴	-	-	6,14x10 ⁴	6,14x10 ⁴	-	-
4'	2,00	6,14x10 ⁴	6,08x10 ⁴	-	-	6,14x10 ⁴	6,08x10 ⁴	-	-
5	4,00	6,14x10 ⁴	6,08x10 ⁴	-	-	6,14x10 ⁴	6,06x10 ⁴	-	-
5'	4,00	6,14x10 ⁴	6,10x10 ⁴	-	-	6,14x10 ⁴	6,06x10 ⁴	-	-

va a permanecer igual aunque se aumente este tiempo.

- b) Efecto de la temperatura.- Se ha elegido como tiempo de agitación 4 horas, suficiente para que si afecta positivamente la temperatura en el equilibrio puede apreciarse el cambio. Las concentraciones han sido 0,1 M HNO_3 y 6×10^4 c.p.m. Ru/ml. y el intervalo estudiado 20-50°C.

En la tabla XXX se dan los resultados, que indican que no existe tal cambio positivo, sino que los coeficientes de reparto siguen siendo igual a cero.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Con un tiempo de agitación de 4 horas y una temperatura de 25°C, se ha estudiado el efecto de la acidez del medio en el equilibrio para un orden de concentraciones de 0,1-4 M.

Tampoco en este caso ha habido retención del ión problema por los cambiadores, tabla XXXI.

4.9.2. Discusión de los resultados.

Vistos ya los resultados obtenidos, puede considerarse lo siguiente:

- El rutenio no queda retenido en los cambiadores en los intervalos de tiempo empleados.

La influencia de la temperatura y la concentración de ácido nítrico es nula, puesto que los resultados

TABLA XXX

- Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Rutenio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura °C	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. o.p.m/ml.	Ru re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- tenido.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ru re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- tenido.
1	20	$6,08 \times 10^4$	$6,06 \times 10^4$	-	-	$6,08 \times 10^4$	$6,11 \times 10^4$	-	-
1'	20	$6,08 \times 10^4$	$6,03 \times 10^4$	-	-	$6,08 \times 10^4$	$6,04 \times 10^4$	-	-
2	25	$6,14 \times 10^4$	$6,08 \times 10^4$	-	-	$6,14 \times 10^4$	$6,06 \times 10^4$	-	-
2'	25	$6,14 \times 10^4$	$6,10 \times 10^4$	-	-	$6,14 \times 10^4$	$6,06 \times 10^4$	-	-
3	30	$6,10 \times 10^4$	$6,08 \times 10^4$	-	-	$6,10 \times 10^4$	$6,16 \times 10^4$	-	-
3'	30	$6,10 \times 10^4$	$6,06 \times 10^4$	-	-	$6,10 \times 10^4$	$6,12 \times 10^4$	-	-
4	40	$6,10 \times 10^4$	$6,04 \times 10^4$	-	-	$6,10 \times 10^4$	$6,10 \times 10^4$	-	-
4'	40	$6,10 \times 10^4$	$6,10 \times 10^4$	-	-	$6,10 \times 10^4$	$6,06 \times 10^4$	-	-
5	50	$6,10 \times 10^4$	$6,00 \times 10^4$	-	-	$6,10 \times 10^4$	$6,08 \times 10^4$	-	-
5'	50	$6,10 \times 10^4$	$6,02 \times 10^4$	-	-	$6,10 \times 10^4$	$6,01 \times 10^4$	-	-

TABLA XXXI

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Rutenio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. HNO ₃ M	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ru re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Ru re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,1	6,14x10 ⁴	6,08x10 ⁴	-	-	6,14x10 ⁴	6,06x10 ⁴	-	-
1'	0,1	6,14x10 ⁴	6,10x10 ⁴	-	-	6,14x10 ⁴	6,06x10 ⁴	-	-
2	0,5	5,82x10 ⁴	5,74x10 ⁴	-	-	5,82x10 ⁴	5,78x10 ⁴	-	-
2'	0,5	5,82x10 ⁴	5,78x10 ⁴	-	-	5,82x10 ⁴	5,74x10 ⁴	-	-
3	1,0	5,44x10 ⁴	5,50x10 ⁴	-	-	5,44x10 ⁴	5,51x10 ⁴	-	-
3'	1,0	5,44x10 ⁴	5,52x10 ⁴	-	-	5,44x10 ⁴	5,53x10 ⁴	-	-
4	2,05	5,08x10 ⁴	5,12x10 ⁴	-	-	5,08x10 ⁴	5,09x10 ⁴	-	-
4'	2,05	5,08x10 ⁴	5,09x10 ⁴	-	-	5,08x10 ⁴	5,04x10 ⁴	-	-
5	4,10	4,19x10 ⁴	4,24x10 ⁴	-	-	4,19x10 ⁴	4,18x10 ⁴	-	-
5'	4,10	4,19x10 ⁴	4,18x10 ⁴	-	-	4,19x10 ⁴	4,18x10 ⁴	-	-

que se obtienen para los coeficientes de reparto al variar estas magnitudes son negativos.

- El rutenio pasará entonces a la corriente líquida compuesta por el rutenio y demás elementos que atraviesan las columnas de Gel de Sílice o Unfired Vycor Glass sin quedarse en ellas, separándose por tanto del otro grupo de elementos, plutonio, cesio y circonio-niobio, que permanecen retenidos.

4.10. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Aluminio.

El aluminio no entra dentro del grupo de los principales productos que se forman en la fusión del uranio. Sin embargo, es conveniente su estudio, pues se encuentra en gran cantidad en el líquido de disolución de los combustibles, debido a que algunos de estos materiales, por ejemplo los combustibles MTR, reprocesados en la Planta Caliente M-1, sita en el Centro Nacional JUAN VIGON, suelen estar formados por aleaciones de uranio-aluminio.

Como la disolución en general, se efectúa con ácido nítrico, el aluminio está presente como nitrato de aluminio $(NO_3)_3Al$ y es éste mismo producto el que se va a utilizar a lo largo del estudio del sistema.

Los resultados obtenidos para ambos cambiadores van a ser citados en el mismo apartado.

4.10.1. Gel de sílice y Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Aluminio.

4.10.1.1. Introducción.

Los ensayos para determinar los coeficientes de reparto en función de determinadas variables se han llevado a cabo a concentraciones de aluminio de 25 mg/l. aproximadamente.

En este caso las experiencias han sido más factibles de realizar, pues se ha trabajado con productos inactivos.

No ha habido pues que tomar precauciones especiales para el manejo de las disoluciones.

4.10.1.2. Condiciones de operación.

Las condiciones de operación han sido análogas a las del anterior sistema. Tamaños de partícula < 200 mallas Tyler para Gel de sílice, 100-200 mallas Tyler para Unfired Vycor Glass, relación V/M = 30:1 y saturación previa de los cambiadores.

4.10.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Para una temperatura de 25°C y unas concentraciones de 0,1 M HNO_3 y 25 mg/l. en Al^{3+} se han efectuado las determinaciones de los coeficientes de reparto a 0,25, 0,50, 1, 2 y 4 horas de tiempo de contacto.

En la tabla XXXII se muestran los valores de los coeficientes de reparto, que son nulos a lo largo de todo el intervalo estudiado.

- b) Efecto de la temperatura.- Como tiempo de agitación de las fases puestas en contacto se han tomado 4 horas, suficiente para que se pueda apreciar variación en el coeficiente de reparto si está tuviese lugar.

Las concentraciones iniciales en la fase acuosa han sido 0,1 M HNO_3 y 25 mg/l. para aluminio y el intervalo de temperaturas estudiado 20-50°C.

Los resultados obtenidos, tabla XXXIII, indican que no ha habido ningún cambio, como se preveía. Los coeficientes de reparto han tenido valores nulos.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Con ese mismo tiempo de contacto de 4 horas y una temperatura de 25°C, se ha variado la concentración de ácido nítrico de 0,1 - 4 M.

Los coeficientes de reparto han seguido siendo nulos, tabla XXXIV.

4.10.3. Discusión de los resultados.

El ión aluminio no se fija en los cambiadores, en las altas condiciones de tiempo, temperatura y acidez ensayadas. Su alta carga eléctrica no influye positivamente en el equilibrio de cambio como podría suponerse, sino que junto con su pequeño

TABLA XXXII - Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acilo métrico-Aluminio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO₃: 0,1 N

Expe- rien- cia. Núm.	Tiem- po hr.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial mg/ml.	Concent. equilib. mg/ml.	Al re- tenido mg/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial mg/ml.	Concent. equilib. mg/ml.	Al re- tenido mg/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,25	2,50x10 ⁴	2,53x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,52x10 ⁴	-	-
1'	0,25	2,50x10 ⁴	2,59x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,47x10 ⁴	-	-
2	0,50	2,50x10 ⁴	2,57x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,54x10 ⁴	-	-
2'	0,50	2,50x10 ⁴	2,59x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,40x10 ⁴	-	-
3	1,00	2,50x10 ⁴	2,57x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,40x10 ⁴	-	-
3'	1,00	2,50x10 ⁴	2,49x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,43x10 ⁴	-	-
4	2,00	2,50x10 ⁴	2,53x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,48x10 ⁴	-	-
4'	2,00	2,50x10 ⁴	2,53x10 ⁴	-	-	2,50x10 ⁴	2,37x10 ⁴	-	-
5	4,00	2,46x10 ⁴	2,48x10 ⁴	-	-	2,46x10 ⁴	2,36x10 ⁴	-	-
5'	4,00	2,46x10 ⁴	2,54x10 ⁴	-	-	2,46x10 ⁴	2,44x10 ⁴	-	-

TABLA XXXIII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Aluminio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 N

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura °C	Gel de Sílice			Unfired Vycor Glass				
		Concent. inicial mg/ml.	Concent. equilib. mg/ml.	Al re- tenido mg/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial mg/ml.	Concent. equilib. mg/ml.	Al re- tenido mg/gr.	Coefic. de re- parto.
1	20	$2,50 \times 10^4$	$2,57 \times 10^4$	-	-	$2,50 \times 10^4$	$2,52 \times 10^4$	-	-
1'	20	$2,50 \times 10^4$	$2,53 \times 10^4$	-	-	$2,50 \times 10^4$	$2,53 \times 10^4$	-	-
2	25	$2,46 \times 10^4$	$2,48 \times 10^4$	-	-	$2,46 \times 10^4$	$2,44 \times 10^4$	-	-
2'	25	$2,46 \times 10^4$	$2,54 \times 10^4$	-	-	$2,46 \times 10^4$	$2,44 \times 10^4$	-	-
3	30	$2,41 \times 10^4$	$2,51 \times 10^4$	-	-	$2,41 \times 10^4$	$2,49 \times 10^4$	-	-
3'	30	$2,41 \times 10^4$	$2,50 \times 10^4$	-	-	$2,41 \times 10^4$	$2,54 \times 10^4$	-	-
4	40	$2,41 \times 10^4$	$2,57 \times 10^4$	-	-	$2,41 \times 10^4$	$2,42 \times 10^4$	-	-
4'	40	$2,41 \times 10^4$	$2,56 \times 10^4$	-	-	$2,41 \times 10^4$	$2,45 \times 10^4$	-	-
5	50	$2,47 \times 10^4$	$2,62 \times 10^4$	-	-	$2,47 \times 10^4$	$2,61 \times 10^4$	-	-
5'	50	$2,47 \times 10^4$	$2,62 \times 10^4$	-	-	$2,47 \times 10^4$	$2,59 \times 10^4$	-	-

TABLA XXXIV -

Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Aluminio.

Tiempo de agitación: 4 horas.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. HNO ₃ M	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial mg/ml.	Concent. equilib. mg/ml.	Al re- tenido mg/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial mg/ml.	Concent. equilib. mg/ml.	Al re- tenido mg/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,10	2,46x10 ⁴	2,48x10 ⁴	-	-	2,46x10 ⁴	2,36x10 ⁴	-	-
1'	0,10	2,46x10 ⁴	2,54x10 ⁴	-	-	2,46x10 ⁴	2,44x10 ⁴	-	-
2	0,50	2,36x10 ⁴	2,45x10 ⁴	-	-	2,36x10 ⁴	2,50x10 ⁴	-	-
2'	0,50	2,36x10 ⁴	2,49x10 ⁴	-	-	2,36x10 ⁴	2,38x10 ⁴	-	-
3	0,99	2,42x10 ⁴	2,47x10 ⁴	-	-	2,42x10 ⁴	2,44x10 ⁴	-	-
3'	0,99	2,42x10 ⁴	2,63x10 ⁴	-	-	2,42x10 ⁴	2,47x10 ⁴	-	-
4	1,99	2,58x10 ⁴	2,77x10 ⁴	-	-	2,58x10 ⁴	2,62x10 ⁴	-	-
4'	1,99	2,58x10 ⁴	2,64 x10 ⁴	-	-	2,58x10 ⁴	2,63x10 ⁴	-	-
5	3,99	2,27x10 ⁴	2,35x10 ⁴	-	-	2,27x10 ⁴	2,35x10 ⁴	-	-
5'	3,99	2,27x10 ⁴	2,39x10 ⁴	-	-	2,27x10 ⁴	2,45x10 ⁴	-	-

radio iónico ayuda a que sufra una fuerte solvatación y su radio, una vez solvatado sea mucho mayor de lo que en realidad es, impidiendo así su paso a través de los poros del cambiador, y por tanto el cambio con el contra-ión H^+ que existe dentro de la malla cristalina del material.

Así el ión Al^{3+} pasa a engrosar el número de componentes de la corriente líquida que efluyen a través de la columna, separándose de Pu, Zr-Nb y Cs que son los únicos que hasta ahora permanecen en ella.

4.11. Sistema Cambiador-Acido nítrico-Niobio.

Aunque es de suponer que el comportamiento del niobio sea en todo similar al del circonio y los datos que se han obtenido para circonio lo han sido en su presencia, es mejor para tener un conocimiento más exacto hacer los ensayos correspondientes con el ión Nb^{5+} aislado. Esto, si puede hacerse ya que el niobio se puede separar del circonio.

Las concentraciones de trabajo, han sido a escala de trazadores. El trazador utilizado ha sido nitrato de niobio-95.

4.11.1. Gel de Sílice-Acido nítrico-Niobio.

4.11.1.1. Introducción.

En disolución acuosa, el niobio se encuentra generalmente con Nb^{5+} , aunque puede tener otros estados de valencia distintos.

Se ha visto anteriormente que en una disolución electro-lítica de composición uniforme, la transferencia de una especie arbitraria en la dirección de la corriente, es proporcional no sólo al gradiente de potencial y a la concentración C_i , sino también a la valencia electroquímica Z_i en la forma

$$J_i = -U_i Z_i C_i \text{ grad}$$

siendo U_i la movilidad electroquímica.

Influye pues en esta transferencia de iones la valencia, por consiguiente, al ser ésta más alta, el cambio ha de verse favorecido.

4.11.1.2. Condiciones de operación.

Las experiencias están hechas para una relación V/M de 30:1, y un tamaño de malla de Gel de Sílice < 200 mallas Tyler. Las dos fases, sólida y líquida se han agitado en el aparato vibrador.

4.11.1.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Para una temperatura de 25°C y unas concentraciones de 0,1 M HNO_3 y $4,2 \times 10^4$ c.p.m./ml. de Nb-95, se ha determinado la curva de velocidad de cambio para este radionuclido. Se ha partido de un tiempo de contacto de 15 minutos, aumentándolo progresivamente hasta 4 horas.

Los resultados que se han obtenido, y que se muestran en la tabla XXXV, indican que la velocidad de cambio

COEFICIENTE DE REPARTO

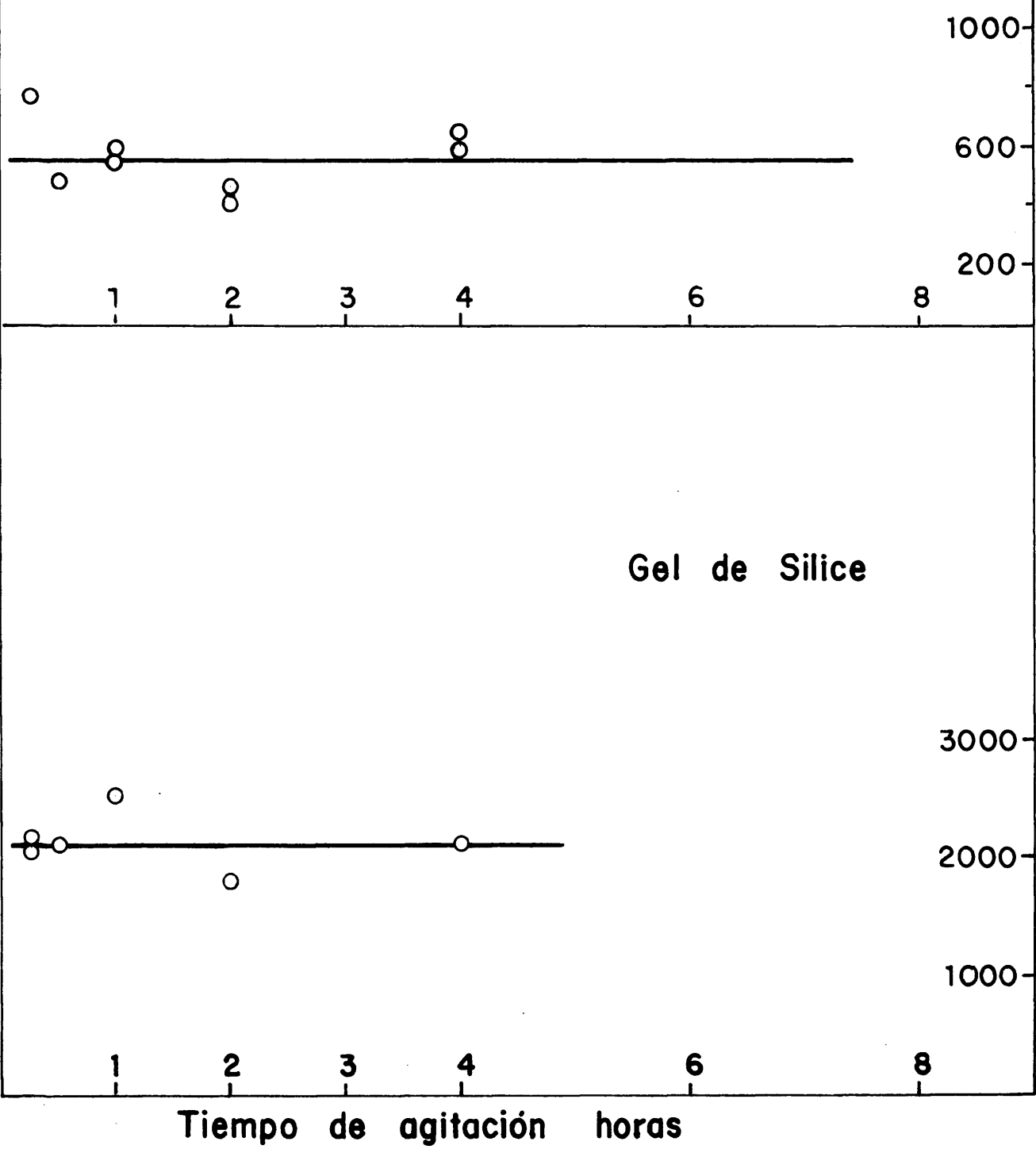


Fig. 33.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función del tiempo de agitación.
Sistema: HNO₃-Nb-Cambiador
Temperatura: 25°C.
Concentración de la fase acuosa: 4,23 x 10⁴ c.p.m/ml y 0,1 M HNO₃.

TABLA XXXV

- Variación del coeficiente de reparto en función del tiempo de agitación.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Miobio.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Concentración HNO_3 : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tiem- po hr.	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Nb re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Nb re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,25	$4,23 \times 10^4$	$0,60 \times 10^3$	$1,26 \times 10^6$	$2,10 \times 10^3$	$4,23 \times 10^4$	$1,60 \times 10^3$	$1,23 \times 10^6$	$7,69 \times 10^2$
1'	0,25	$4,23 \times 10^4$	$0,60 \times 10^3$	$1,25 \times 10^6$	$2,08 \times 10^3$	$4,23 \times 10^4$	-	-	-
2	0,50	$4,23 \times 10^4$	$0,60 \times 10^3$	$1,26 \times 10^6$	$2,10 \times 10^3$	$4,23 \times 10^4$	$2,50 \times 10^3$	$1,20 \times 10^6$	$4,80 \times 10^2$
2'	0,50	$4,23 \times 10^4$	-	-	-	$4,23 \times 10^4$	-	-	-
3	1,00	$4,23 \times 10^4$	$0,50 \times 10^3$	$1,26 \times 10^6$	$2,52 \times 10^3$	$4,23 \times 10^4$	$2,20 \times 10^3$	$1,20 \times 10^6$	$5,45 \times 10^2$
3'	1,00	$4,23 \times 10^4$	-	-	-	$4,23 \times 10^4$	$2,10 \times 10^3$	$1,21 \times 10^6$	$5,76 \times 10^2$
4	2,00	$4,23 \times 10^4$	$0,70 \times 10^3$	$1,25 \times 10^6$	$1,78 \times 10^3$	$4,23 \times 10^4$	$3,00 \times 10^3$	$1,19 \times 10^6$	$3,97 \times 10^2$
4'	2,00	$4,23 \times 10^4$	-	-	-	$4,23 \times 10^4$	$2,70 \times 10^3$	$1,20 \times 10^6$	$4,44 \times 10^2$
5	4,00	$4,23 \times 10^4$	$0,60 \times 10^3$	$1,26 \times 10^6$	$2,10 \times 10^3$	$4,23 \times 10^4$	$1,90 \times 10^3$	$1,22 \times 10^6$	$6,42 \times 10^2$
5'	4,00	$4,23 \times 10^4$	$0,60 \times 10^3$	$1,25 \times 10^6$	$2,08 \times 10^3$	$4,23 \times 10^4$	$2,10 \times 10^3$	$1,22 \times 10^6$	$5,81 \times 10^2$

es muy alta, pues llegan a ser constantes los valores de los coeficientes de reparto a partir del mínimo tiempo empleado.

Si se comparan a los resultados obtenidos con el circonio, puede apreciarse que el ión Nb^{5+} es más rápido que el Zr^{4+} . Es lógico que así suceda puesto que al ser su carga eléctrica más alta hace aumentar la transferencia y la velocidad de los iones.

La representación gráfica viene dada en la figura 33 y es una recta paralela al eje de las abscisas.

- b) Efecto de la temperatura.- Elegido un tiempo de agitación de dos horas y siendo las concentraciones en la fase acuosa 0,1 y $4,10 \times 10^4$ c.p.m./ml. para ácido nítrico y Nb-95 respectivamente, se ha estudiado el efecto de la temperatura en el intervalo de 20-50°C.

En este caso y análogamente a lo que ha ocurrido con el circonio, los coeficientes de reparto aumentan al subir la temperatura. La explicación que puede darse a este hecho es la misma que ya se citó en 4.8.1.3., es innecesario por tanto volver a repetirla.

Los resultados numéricos y gráficos se dan en la tabla XXXVI y figura 34 .

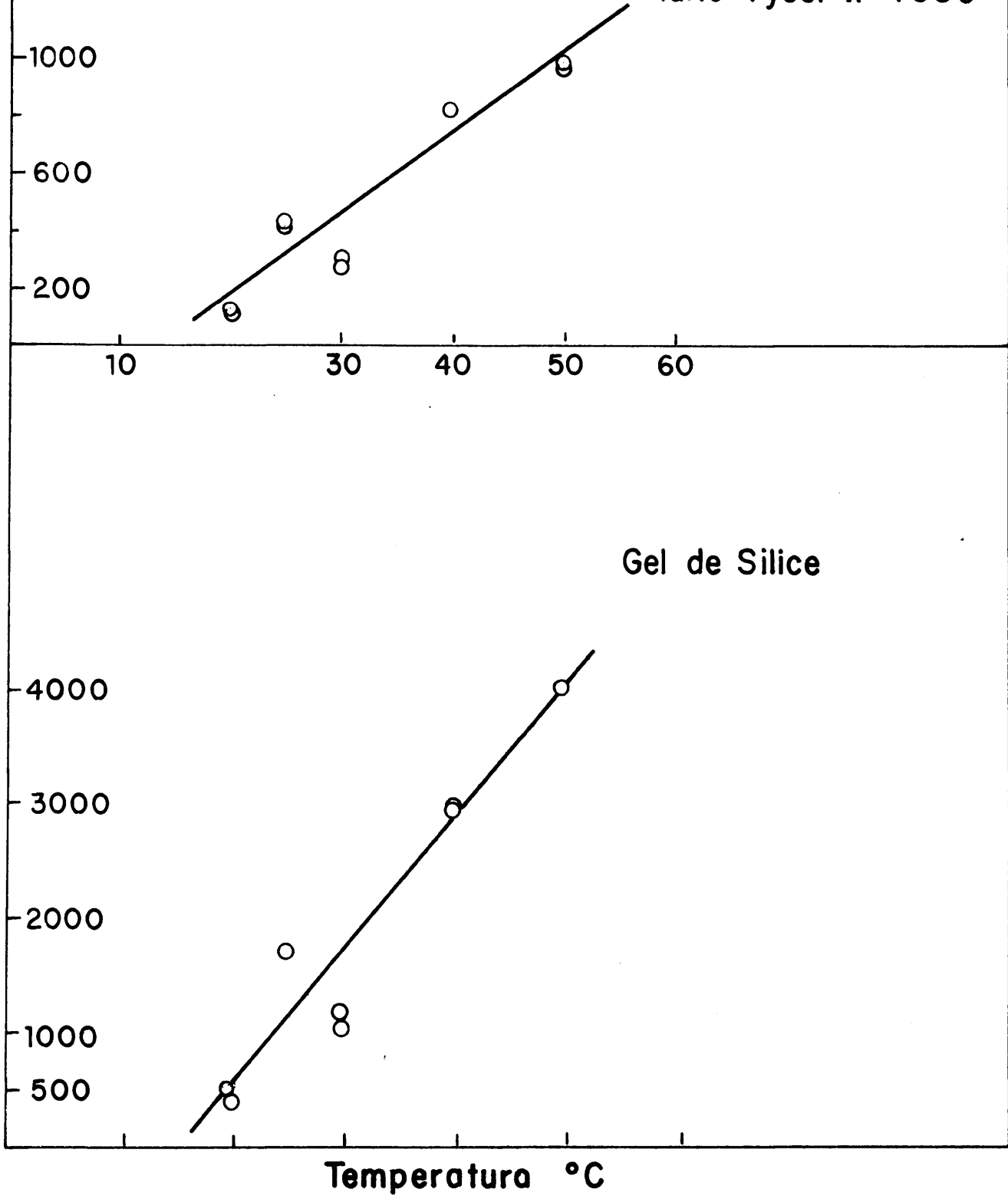


Fig. 34.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la temperatura.
Sistema: HNO₃-Nb-Cambiador
Tiempo de agitación: 2 horas
Concentración de la fase acuosa: 4,01 x 10⁴ c.p.m/ml y 0,1 M HNO₃.

TABLA XXXVI

- Variación del coeficiente de reparto en función de la temperatura.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Niobio.

Tiempo de agitación: 2 horas.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).
 Concentración HNO₃ : 0,1 M

Expe- rien- cia. Núm.	Tem- pera- tura °C	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Nb re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Nb re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	20	4,01x10 ⁴	2,10x10 ³	1,15x10 ⁶	5,48x10 ²	4,01x10 ⁴	7,50x10 ⁶	0,98x10 ⁶	1,30x10 ²
1'	20	4,01x10 ⁴	2,60x10 ³	1,14x10 ⁶	4,38x10 ²	4,01x10 ⁴	7,90x10 ³	0,97x10 ⁶	1,22x10 ²
2	25	4,23x10 ⁴	0,70x10 ³	1,25x10 ⁶	1,78x10 ³	4,23x10 ⁴	3,00x10 ³	1,19x10 ⁶	3,97x10 ²
2'	25	4,23x10 ⁴	-	-	-	4,23x10 ⁴	2,70x10 ³	1,20x10 ⁶	4,44x10 ²
3	30	4,01x10 ⁴	1,10x10 ³	1,18x10 ⁶	1,07x10 ³	4,01x10 ⁴	3,70x10 ³	1,10x10 ⁶	2,97x10 ²
3'	30	4,01x10 ⁴	1,00x10 ³	1,17x10 ⁶	1,17x10 ³	4,01x10 ⁴	3,80x10 ³	1,10x10 ⁶	2,89x10 ²
4	40	4,01x10 ⁴	0,40x10 ³	1,19x10 ⁶	2,98x10 ³	4,01x10 ⁴	1,40x10 ³	1,16x10 ⁶	8,29x10 ²
4'	40	4,01x10 ⁴	0,40x10 ³	1,20x10 ⁶	3,00x10 ³	4,01x10 ⁴	1,40x10 ³	1,16x10 ⁶	8,29x10 ²
5	50	4,01x10 ⁴	0,30x10 ³	1,20x10 ⁶	4,00x10 ³	4,01x10 ⁴	1,20x10 ³	1,18x10 ⁶	9,83x10 ²
5'	50	4,01x10 ⁴	0,30x10 ³	1,20x10 ⁶	4,00x10 ³	4,01x10 ⁴	1,20x10 ³	1,17x10 ⁶	9,75x10 ²

c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Se ha estudiado la influencia que tiene la concentración de ácido nítrico sobre el coeficiente de reparto en un intervalo de acidez de 0,1-5 M, para una temperatura de 25°C y agitando las fases durante 2 horas.

Los resultados numéricos, mostrados en la tabla XXXVII, indican un descenso brusco en la región de 0,1-1 M para mantenerse después constante con valores de ~ 300 en todo el intervalo de trabajo. La representación gráfica de estos números da una curva del mismo tipo de las obtenidas en otros sistemas, figura 35.

4.11.2. Unfired Vycor Glass-Acido nítrico-Niobio.

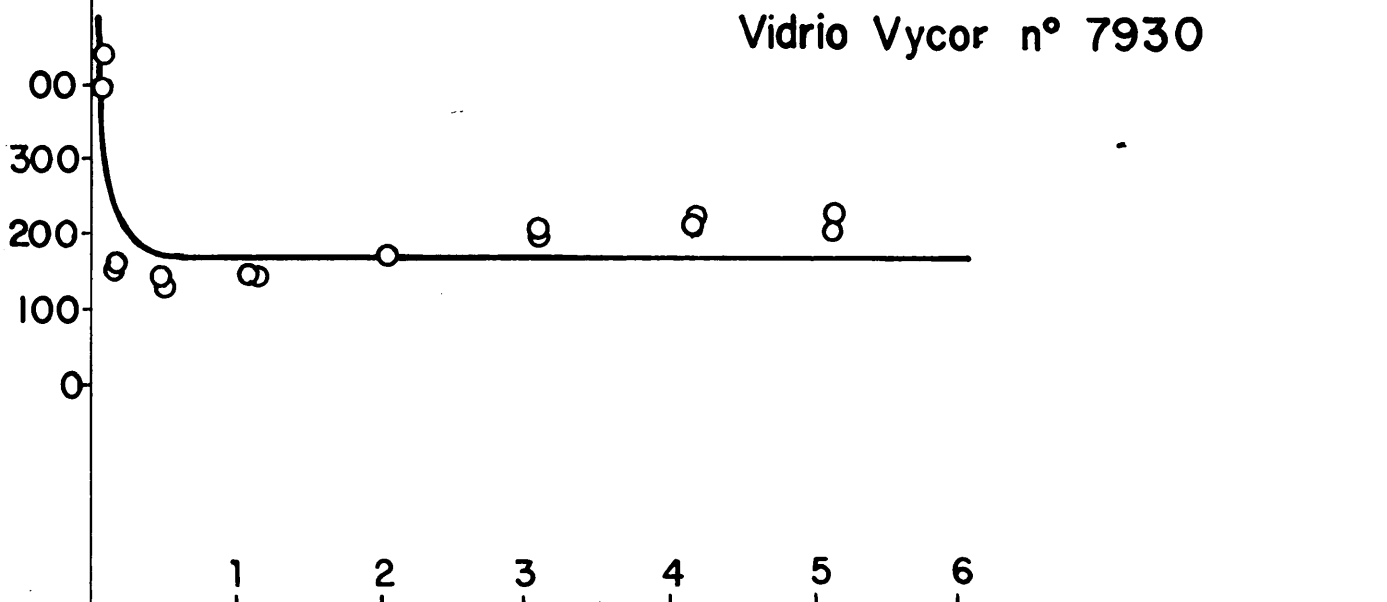
4.11.2.1. Introducción.

Utilizando como cambiador el Unfired Vycor Glass en su tamaño 100-200 mallas Tyler y previamente saturado con ácido nítrico 5 M, se ha efectuado una serie de ensayos semejantes a los anteriores para ver el efecto que sobre el coeficiente de reparto para este material tienen las variables elegidas. El mismo modo de agitación, así como la relación V/M, 30:1, han sido empleados.

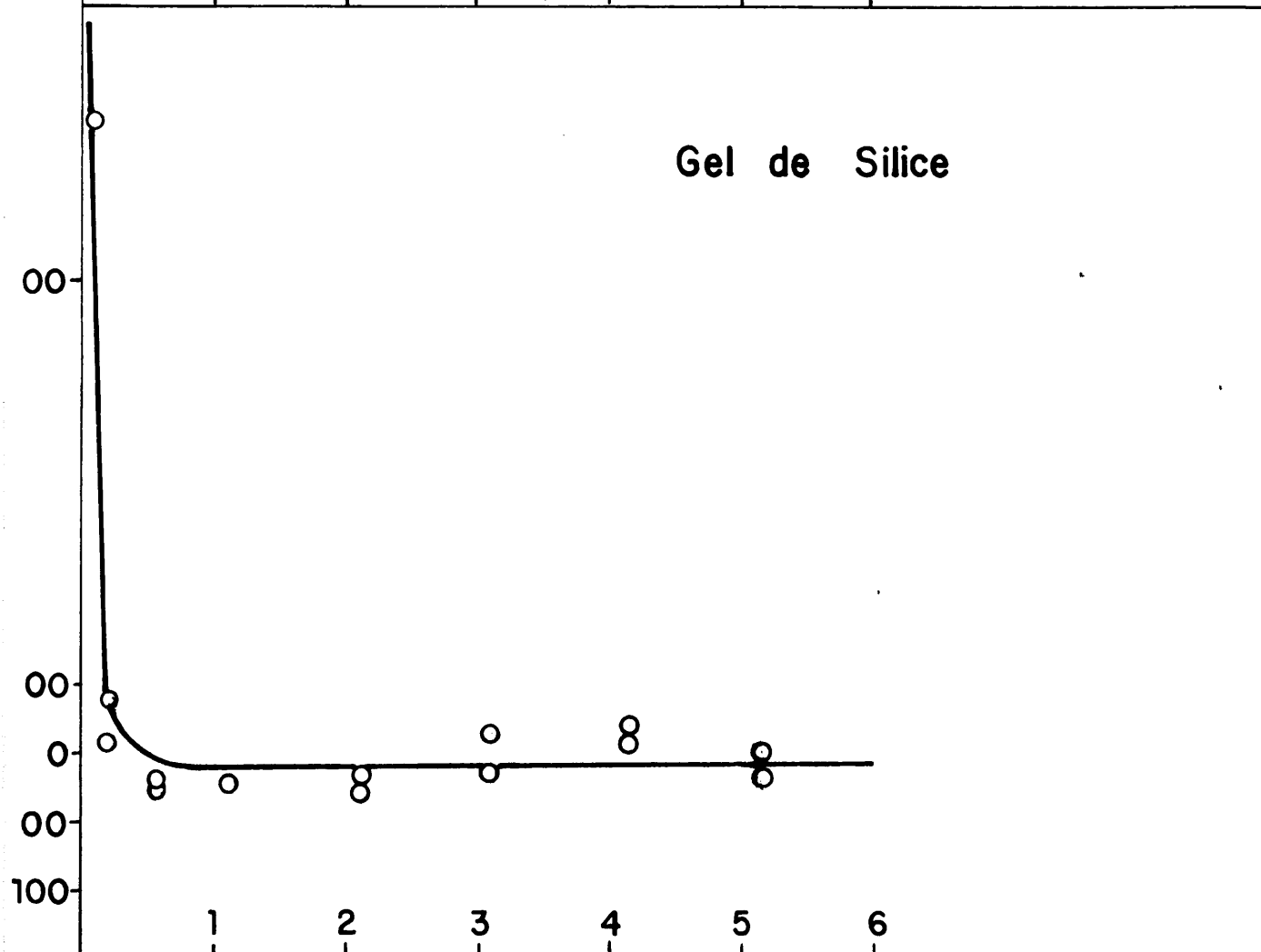
4.11.2.2. Condiciones de operación.

Las condiciones de operación empleadas son las mismas que se indican en el epígrafe 4.11.1.2.

Vidrio Vycor n° 7930



Gel de Silice



Concentración de ácido nítrico M

Fig. 35.- Variación del coeficiente de reparto (KD), en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa.
 Sistema: HNO₃-Nb-Cambiador
 Tiempo de agitación: 2 horas
 Temperatura: 25°C.
 Concentración de la fase acuosa: 4,0 x 10⁴ c.pm/ml.

TABLA XXXVII

- Variación del coeficiente de reparto en función de la concentración de ácido nítrico.

Sistema: Cambiador-Acido nítrico-Niobio.

Tiempo de agitación: 2 horas.

Temperatura: 25°C.

Relación V/M: 30/1 (10 ml. de disolución y 0,330 gr. de cambiador).

Expe- rien- cia. Núm.	Conc. HNO ₃ M	Gel de Sílice				Unfired Vycor Glass			
		Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Nb re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.	Concent. inicial c.p.m/ml.	Concent. equilib. c.p.m/ml.	Nb re- tenido c.p.m/gr.	Coefic. de re- parto.
1	0,10	4,23x10 ⁴	0,70x10 ³	1,25x10 ⁶	1,78x10 ³	4,23x10 ⁴	3,00x10 ³	1,19x10 ⁶	3,97x10 ²
1'	0,10	4,23x10 ⁴	-	-	-	4,23x10 ⁴	2,70x10 ³	1,20x10 ⁶	4,44x10 ²
2	0,20	2,57x10 ⁴	1,90x10 ³	7,21x10 ⁵	3,79x10 ²	2,57x10 ⁴	4,00x10 ³	6,56x10 ⁵	1,64x10 ²
2'	0,20	2,57x10 ⁴	2,20x10 ³	7,09x10 ⁵	3,22x10 ²	2,57x10 ⁴	4,10x10 ³	6,51x10 ⁵	1,59x10 ²
3	0,54	2,72x10 ⁴	2,80x10 ³	7,38x10 ⁵	2,64x10 ²	2,72x10 ⁴	5,00x10 ³	6,70x10 ⁵	1,34x10 ²
3'	0,54	2,72x10 ⁴	2,90x10 ³	7,31x10 ⁵	2,52x10 ²	2,72x10 ⁴	5,00x10 ³	6,68x10 ⁵	1,34x10 ²
4	1,10	2,69x10 ⁴	2,80x10 ³	7,27x10 ⁵	2,60x10 ²	2,69x10 ⁴	4,60x10 ³	6,69x10 ⁵	1,45x10 ²
4'	1,10	2,69x10 ⁴	2,80x10 ³	7,26x10 ⁵	2,59x10 ²	2,69x10 ⁴	4,70x10 ³	6,65x10 ⁵	1,41x10 ²
5	2,12	2,24x10 ⁴	2,40x10 ³	6,04x10 ⁵	2,52x10 ²	2,24x10 ⁴	3,40x10 ³	5,72x10 ⁵	1,68x10 ²
5'	2,12	2,24x10 ⁴	2,20x10 ³	6,06x10 ⁵	2,75x10 ²	2,24x10 ⁴	3,40x10 ³	5,75x10 ⁵	1,69x10 ²

... / ...

TABLA XXXVII - (Continuación)

... / ...

6	3,11	$2,18 \times 10^4$	$2,10 \times 10^3$	$5,91 \times 10^5$	$2,91 \times 10^2$	$2,18 \times 10^4$	$2,90 \times 10^3$	$5,70 \times 10^5$	$1,97 \times 10^2$
6'	3,11	$2,18 \times 10^4$	$1,80 \times 10^3$	$6,02 \times 10^5$	$3,34 \times 10^2$	$2,18 \times 10^4$	$2,90 \times 10^3$	$5,64 \times 10^5$	$1,94 \times 10^2$
7	4,15	$1,98 \times 10^4$	$1,60 \times 10^3$	$5,50 \times 10^5$	$3,44 \times 10^2$	$1,98 \times 10^4$	$2,50 \times 10^3$	$5,22 \times 10^5$	$2,09 \times 10^2$
7'	4,15	$1,98 \times 10^4$	$1,70 \times 10^3$	$5,47 \times 10^5$	$3,22 \times 10^2$	$1,98 \times 10^4$	$2,40 \times 10^3$	$5,24 \times 10^5$	$2,18 \times 10^2$
8	5,16	$1,74 \times 10^4$	$1,60 \times 10^3$	$4,75 \times 10^5$	$2,97 \times 10^2$	$1,74 \times 10^4$	$2,10 \times 10^3$	$4,61 \times 10^5$	$2,20 \times 10^2$
8'	5,16	$1,74 \times 10^4$	$1,70 \times 10^3$	$4,74 \times 10^5$	$2,79 \times 10^2$	$1,74 \times 10^4$	$2,20 \times 10^3$	$4,57 \times 10^5$	$2,08 \times 10^2$

4.11.2.3. Variables estudiadas.

- a) Efecto del tiempo de agitación.- Con una temperatura de 25°C y unas concentraciones en la fase acuosa de 0,1 M HNO_3 y $4,2 \times 10^4$ c.p.m./ml. se ha hallado la forma de la curva de velocidad de cambio para el intervalo de 0,25-4 horas.

Los resultados obtenidos, tabla XXXV, dejan ver la rapidez con que se alcanza el equilibrio. Su representación gráfica es una recta de pendiente 0, luego paralela al eje de abscisas, fig. 33.

Los valores de los coeficientes son menores que cuando se usa Gel de Sílice como cambiador, esto es debido a la distinta porosidad y aunque pequeña, a la diferencia de tamaño que se utiliza en ambos.

- b) Efecto de la temperatura.- Operando con un tiempo de agitación de 2 horas, por motivos de seguridad, y análogas concentraciones se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre el equilibrio en el intervalo 20-50°C.

Como era de esperar, el coeficiente de reparto aumenta al aumentar la temperatura, tabla XXXVI. La recta, sin embargo tiene una pendiente algo menor que con Gel de Sílice, fig. 34.

- c) Efecto de la concentración de ácido nítrico.- Para unas condiciones iniciales de 25°C de temperatura y 2 horas de tiempo de contacto se ha estudiado el in-

tervalo de acidez de 0,1-5 M HNO_3 .

Los resultados obtenidos, tabla XXXVII, muestran una curva del mismo tipo que la obtenida para Gel de Sílice, descenso brusco en la zona 0,1-1 M para mantenerse luego constante hasta 5 M, con valores del orden del coeficiente de 180-200, figura 35.

4.11.3. Discusión de los resultados.

El comportamiento en equilibrios de cambio del ión Nb^{5+} es en todo semejante al Zr^{4+} . Los coeficientes de reparto son en todos los casos estudiados, lo suficientemente altos como para poder trabajar en columna en óptimas condiciones.

La velocidad de cambio es muy alta, pues el equilibrio entre Nb^{5+} y H^+ se alcanza con suma rapidez.

La temperatura influye en el sentido de aumentar los coeficientes de reparto al aumentar ella misma.

En cuanto a la acidez su efecto es contrario, al aumentar la concentración de ácido nítrico, el coeficiente de reparto disminuye, pero no tanto como para que pueda trabajarse con este catión incluso a acidez muy alta.

Puede verse, pues, que el niobio, tal como se esperaba, se incorpora al grupo de los elementos que quedan fijos en los cambiadores y después estos pueden separarse entre sí, bien variando la acidéz o bien la temperatura, pues los valores de los coeficientes de reparto para los diversos iones en función de estas variables son lo suficientemente dispares como para permitir una buena separación.

CAPITULO V

ENSAYOS EN COLUMNA EN SISTEMAS FORMADOS POR
CAMBIADOR - ACIDO NITRICO - ION PROBLEMA.

5.1. Introducción

Una vez obtenidos los coeficientes de reparto para uranio, plutonio y los principales productos de fisión se va a proceder al trabajo en columnas, por ver si las separaciones entre los distintos iones, deducidas de dichos valores pueden ser extrapolables trabajando a mayor escala y en operación continua.

Es necesario hacer resaltar, que esta serie de ensayos que van a llevarse a cabo, no son sino un anexo al tema principal de la presente investigación, constituida por el estudio sobre los coeficientes de reparto y la influencia que determinadas variables tienen sobre dichos coeficientes. No obstante, se ha pretendido con ello completar, a escala de laboratorio y por un método distinto, el conocimiento que sobre el comportamiento de los diferentes iones se ha obtenido en el capítulo anterior.

De los iones cuyos valores de los coeficientes de reparto, K_D , eran nulos se han elegido para el estudio de su comportamiento en columna el uranio y el rutenio; el primero por ser un macrocomponente en la disolución de los combustibles irradiados, y el segundo porque su estado químico es el más complicado debido a los numerosos estados de valencia en que puede encontrarse.

Los iones Zr^{4+} , Nb^{5+} y Pu^{4+} , con valores positivos de K_D , se estudiarán más detenidamente.

Los cambiadores utilizados han sido los mismos que en los ensayos de equilibrio: Gel de Sílice Merck y Unfired Vycor Glass, previamente saturados con ácido nítrico, si bien su tamaño de grano ha sido distinto (32-65 mallas Tyler) debido principalmente a las diferentes propiedades hidrodinámicas que es necesario que posea el material, el estar formando un lecho poroso a cuyo través tiene que pasar el líquido a una determinada velocidad.

Se han utilizado dos tamaños diferentes de columnas con el objeto de variar la relación altura de lecho/diámetro (H/D).

El tipo de columnas de dimensiones 12,0 mm \varnothing y 120 mm de altura, se ha utilizado para los ensayos con los iones Ru, Nb y Zr, empleándose 8 ml. de lecho de cambiador.

Para plutonio, las columnas han sido de 8 mm \varnothing y 400 mm de altura, utilizándose 15 ml. de lecho de cambiador.

Indistintamente, como por otra parte ya se ha señalado en el capítulo referente a aparatos, todas las columnas han sido rodeadas de una camisa con entrada y salida de líquido con el objeto de mantener el cambiador a la temperatura deseada y poder estudiar de este modo la influencia de dicha variable en las fases de carga y elución.

Las curvas de carga y elución se han construido representando en ordenadas las concentraciones del ión problema en el efluente y en abscisas los volúmenes de lecho pasados. Por volúmenes de lecho se entiende un volumen de líquido

igual a volumen de cambiador utilizado.

Los análisis de las disoluciones conteniendo emisores γ se han efectuado por espectrometría γ . Las determinaciones de plutonio se han hecho por radiometría α .

5.2. Sistema Acido Nítrico-Uranio-Rutenio-Cambiador.

Con concentraciones iniciales en la disolución de alimentación de 23,6 gr/l. de uranio, 0,14 M en HNO_3 y $3,50 \times 10^4$ c.p.m./ml. de Ru-106 y un tiempo de contacto de 4 minutos, se ha estudiado la fase de carga para Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass. Los ensayos se han llevado a cabo a 25 y 50 °C.

Los resultados obtenidos muestran que no hay fijación en ninguno de los dos cambiadores ni de uranio, ni de rutenio, lo que por otro lado ya se esperaba dados los valores nulos que se encontraron para los coeficientes de reparto.

5.3. Sistema Acido Nítrico-Uranio-Niobio-Cambiador.

Se han estudiado las fases de carga, lavado y elución para una disolución ácida de nitrato de uranilo trazado con Nb-95, a dos diferentes temperaturas, 25 y 50 °C respectivamente y para los dos cambiadores ya citados. La cantidad de cambiador utilizado ha sido 8 ml. de lecho.

En la fase de carga y para un tiempo de contacto de 4 minutos en todos los casos, se han pasado a través de los cambiadores 150 volúmenes de lecho a 25 °C y 250 volúmenes a 50 °C.

Los resultados obtenidos indican que el uranio no se fija, sin embargo el niobio queda retenido totalmente en el sólido, lo que supone una buena separación entre los dos iones. El punto de ruptura no se llegó a alcanzar incluso en el caso de haber pasado los 250 volúmenes. Tanto el Gel de Sílice como el Unfired Vycor Glass muestran una capacidad muy alta para el niobio.

Una vez pasado todo el líquido de alimentación se ha procedido a lavar la columna para arrastrar el exceso que queda impregnado el cambiador. El líquido de lavado ha sido ácido nítrico 0,14 M. De esta manera queda todo preparado para efectuar la elución.

La elución del niobio retenido, se ha llevado a cabo con un tiempo de contacto de 20 minutos. El eluyente elegido ha sido ácido oxálico 0,4 M, pues forma complejos muy estables con el niobio.

En las figuras 36-39 pueden verse las curvas de elución en las que se aprecia que la mayor parte de niobio está en los cuatro primeros volúmenes pasados, en los que se ha recuperado aproximadamente un 90 %.

$8,0 \times 10^5$

Vidrio Vycor nº 7.930

$4,0 \times 10^5$

$2,0 \times 10^5$

5

10

15

Volúmenes de Lecho (ml.)

Figura 36 .- Curva de elución
Sistema: $\text{HNO}_3\text{-UO}_2^{++}\text{-Nb}$ -Cambiador
Tiempo de contacto: 20 minutos
Temperatura: 25°C

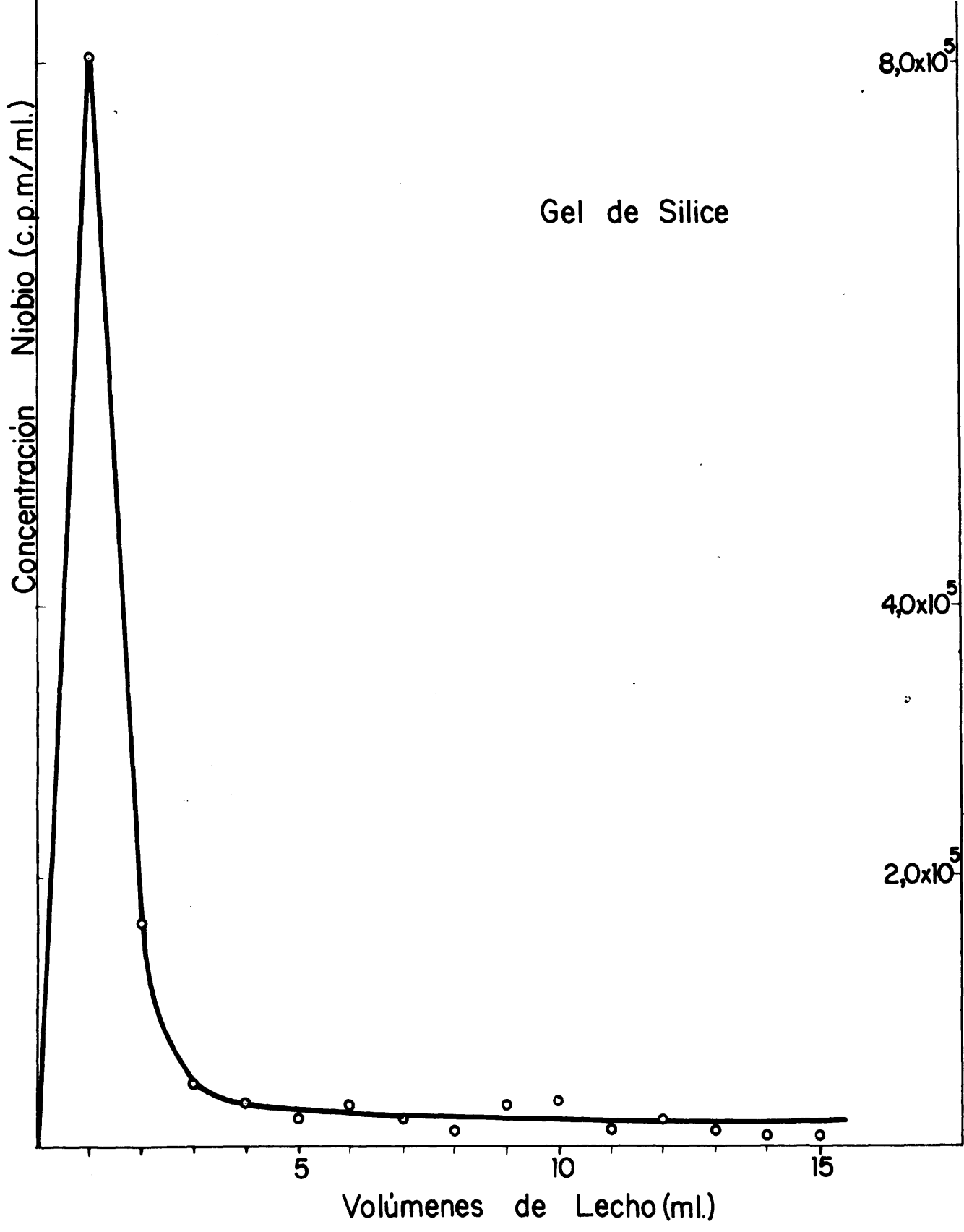


Figura 37 .- Curva de elución
 Sistema: $\text{HNO}_3\text{-UO}_2^{++}\text{-Nb}$ -Cambiador
 Tiempo de contacto: 20 minutos
 Temperatura: 25°C.

C n r 'n . . .

Gel de Silice

10^6

5×10^5

FIG.38.- Curva de elución.

Sistema: $\text{HNO}_3 - \text{UO}_2^{++} - \text{Nb}$ - Cambiador.

Tiempo de contacto: 20 minutos.

Temperatura: 50 °C.

5

10

Volúmenes de Lecho (ml.)

Concentración Niobi c. .m/ml.

Vidrio Vycor nº7930

10^6

5×10^5

FIG.39.- Curva de elución.
Sistema: $\text{HNO}_3 - \text{UO}_2^{++} - \text{Nb}$ -Cambiador.
Tiempo de contacto: 20 minutos.
Temperatura: 50 °C.

5 10
Volúmenes de Lecho (ml.)

5.4. Sistema Acido Nítrico-Uranio-Circonio-Niobio-Cambiador.

Como complemento al estudio de los iones con valores de coeficientes de reparto positivos, se han hecho unos ensayos con disolución ácida de nitrato de uranilo trazada con Zr-95. En este caso la disolución contendrá asimismo Nb-95, como radionúclido que se forma constantemente a partir de la desintegración de Zr-95.

Como el comportamiento de ambos iones es muy similar, sólo se han hecho experiencias a 50 °C.

Con concentraciones de 24,2 gr/l. de uranio, 0,15 M en HNO₃ y 3,74 x 10⁴ c.p.m./ml. de Zr-95, se han pasado por ambos cambiadores 250 volúmenes de lecho con un tiempo de contacto de 4 minutos.

Como en el apartado anterior, el uranio pasó a través del Gel de Sílice y del Unfired Vycor Glass, mientras que el circonio quedó retenido en ellos, sin alcanzar siquiera el punto de ruptura.

Una vez lavados los cambiadores con 10 volúmenes de 0,15 M HNO₃, se ha procedido a la elución con ácido oxálico 0,4 M, siendo el tiempo de contacto 20 minutos.

Se han empleado 10 volúmenes de lecho de ácido oxálico que han resultado ser suficientes. Las curvas de elución, figuras 40 y 41, muestran un gran pico entre el primero y segundo volumen con la mayor parte del circonio retenido.

La recuperación total lograda ha sido 72,8 y 66,1 % para Unfired Vycor Glass y Gel de Sílice respectivamente. Esta

C n ntraci'n Circonio c. .m/ml.

Vidrio Vycor nº 7930 4×10^6

3×10^6

2x

1×10^6

5 10
Volúmenes de Lecho (ml.)

Figura 40 .- Curva de elución
Sistema: $\text{HNO}_3\text{-UO}_2\text{++-Zr-Nb}$ -Cambiador
Tiempo de Contacto: 20 minutos
Temperatura 50°C

Concentración Circonio (c.p.m./ml.)

Gel de Silice

5×10^6

4×10^6

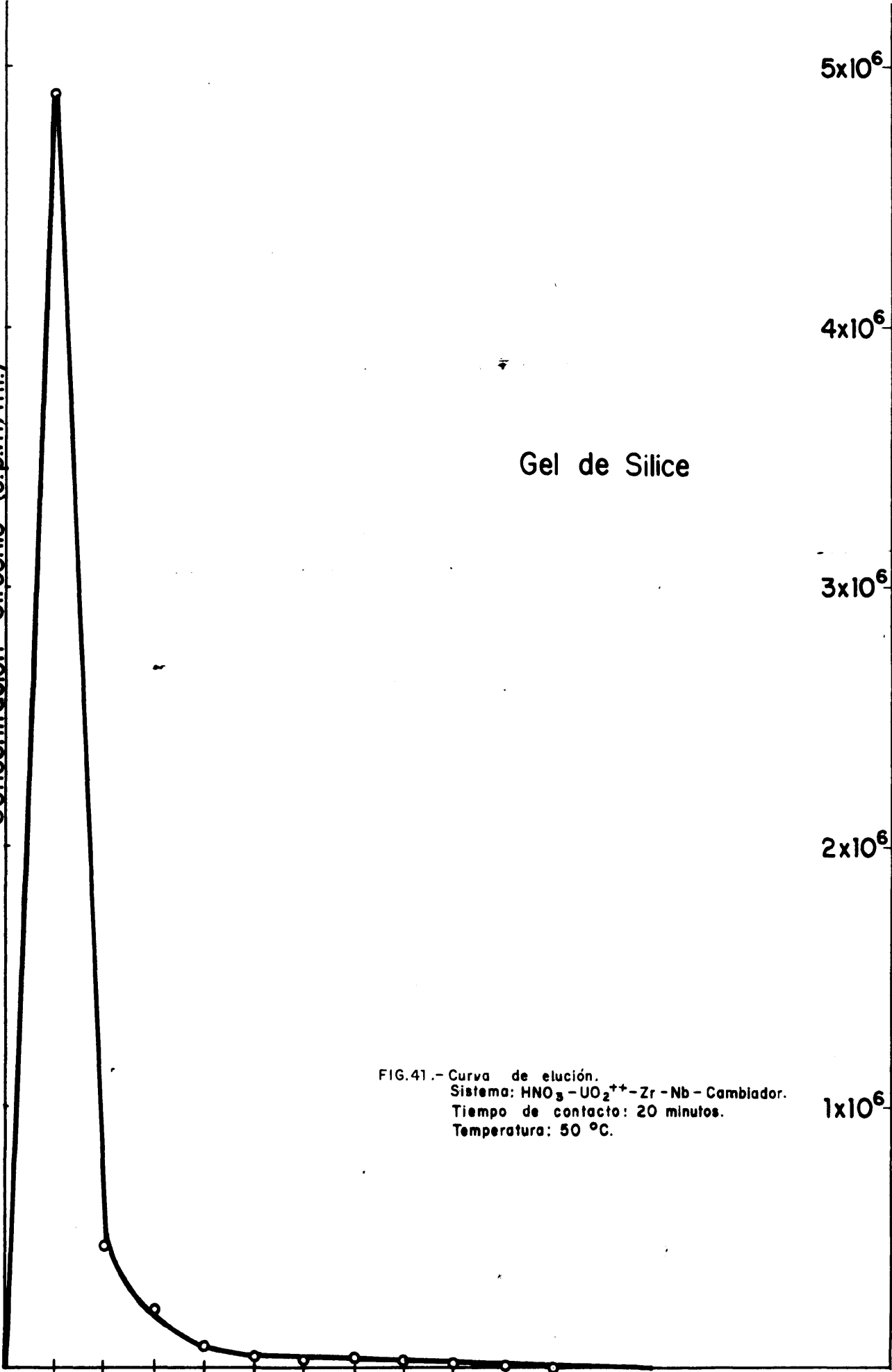
3×10^6

2×10^6

1×10^6

FIG.41.- Curva de elución.
Sistema: $\text{HNO}_3 - \text{UO}_2^{++} - \text{Zr} - \text{Nb} - \text{Cambiador}$.
Tiempo de contacto: 20 minutos.
Temperatura: 50 °C.

Volúmenes de Lecho (ml.)



baja recuperación se debe a que las columnas no llegaron nunca a agotar su capacidad de cambio.

5.5. Sistema Acido Nítrico-Plutonio-Cambiador.

Dado que los coeficientes de reparto de plutonio para Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass no han sido excesivamente altos, es necesario hacer un estudio más detenido del comportamiento de este catión. Para ello se estudiarán tres tiempos de contacto distintos, 5, 20 y 40 minutos a 25 °C y posteriormente una vez elegido el tiempo óptimo se harán nuevos ensayos a mayor temperatura 50 °C.

La cantidad de cambiador utilizado ha sido 15 ml.

A las disoluciones iniciales se les ha añadido nitrito sódico para mantener el plutonio en su estado de valencia +4.

5.5.1. Ensayos a 5 minutos de tiempo de contacto.

La disolución de alimentación, cuyas concentraciones han sido 0,15 M HNO_3 , 23,4 mg/l. de plutonio (IV) y 0,01-0,02 M en NaNO_2 , se ha pasado a través de las columnas conteniendo los dos citados cambiadores. Se han pasado 200 volúmenes observándose, de los resultados obtenidos analíticamente, que la saturación llega en ambos casos hacia el volumen núm. 9, figuras 42 y 43. La capacidad obtenida es pequeña, 0,08 mg. Pu/ml. de Gel de Sílice y 0,06 mg. Pu/ml. de Unfired Vycor Glass.

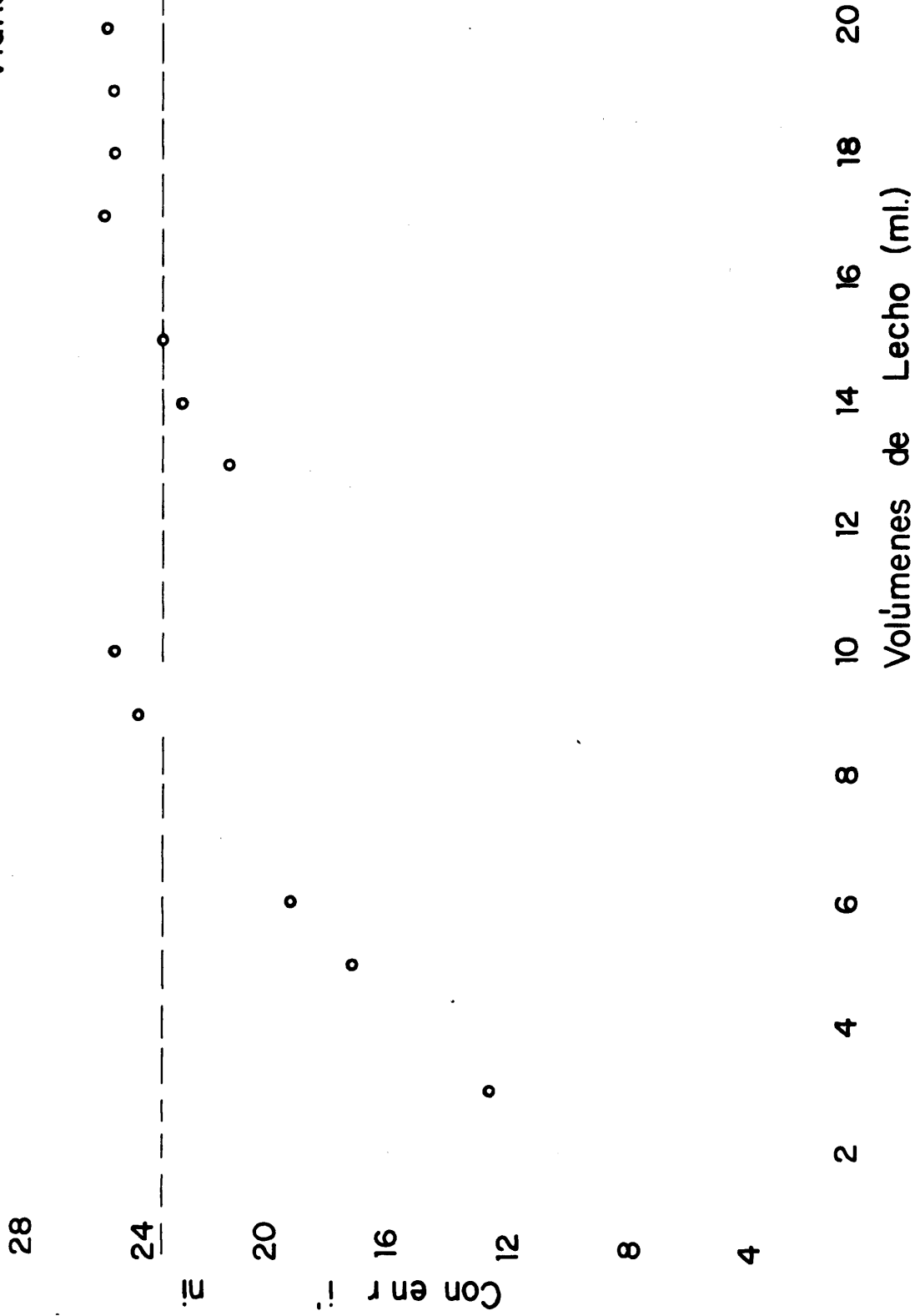


Figura 42 .- Curva de carga
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de contacto: 5 minutos
Temperatura: 25°C.

Gel de Silice

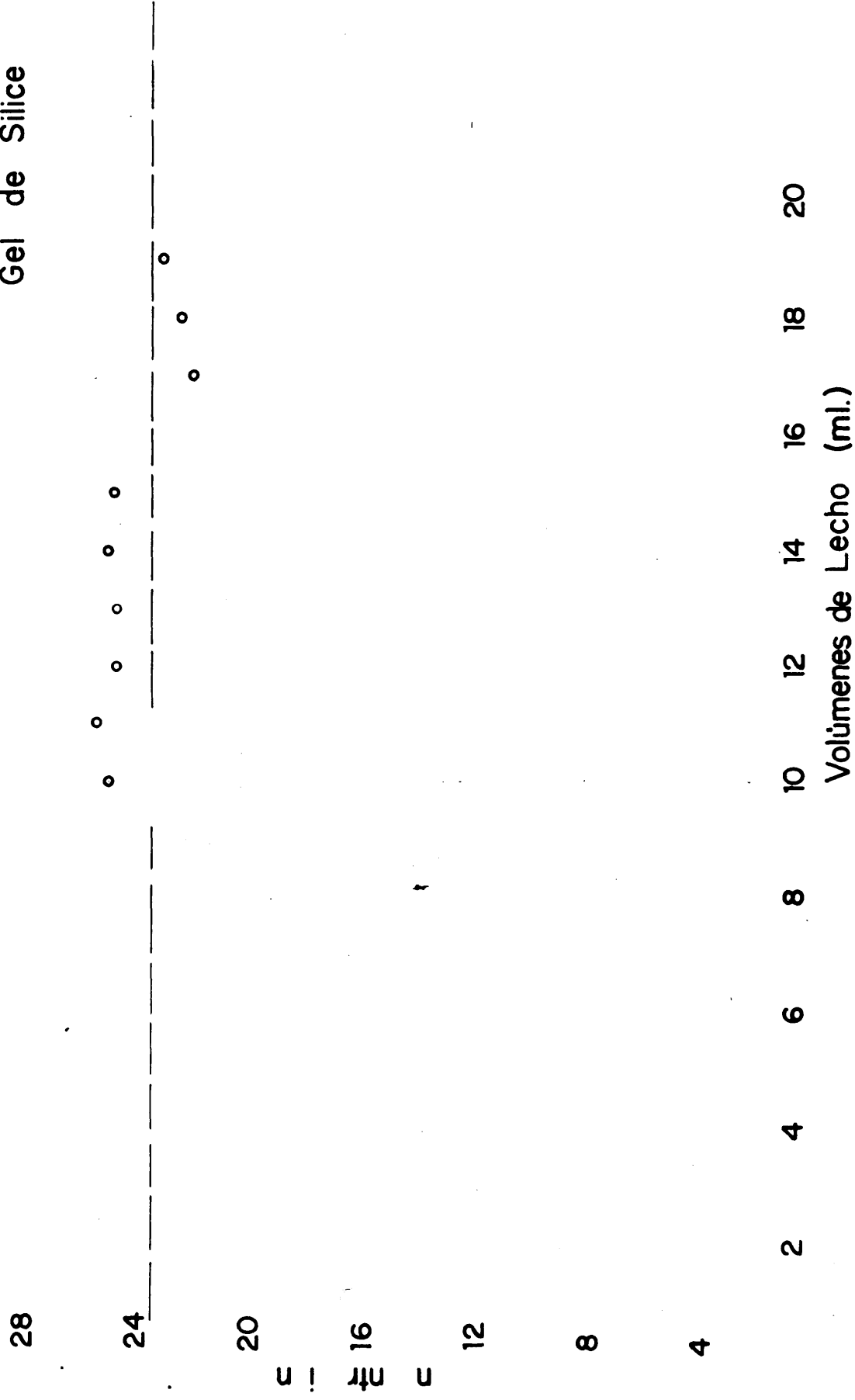


Figura 43 .- Curva de carga
 Sistema: HNO₃-Pu-Cambiator
 Tiempo de contacto: 5 minutos
 Temperatura: 25°C.

Una vez saturadas las columnas, se han lavado con dos volúmenes de $0,15 \text{ M HNO}_3$, para arrastrar el exceso de disolución que permanece impregnando el sólido, y se ha procedido a eluirlas.

La elución, a la misma temperatura que la carga $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se ha llevado a cabo con ácido nítrico de mayor concentración, 2 M . El tiempo de contacto ha permanecido igual a 20 minutos y la cantidad de eluyente empleado ha sido 150 ml., es decir, 10 volúmenes de lecho.

Las curvas de elución vienen dadas en las figuras 44 y 45. La recuperación lograda ha sido 86 y 87 % para Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass respectivamente.

5.5.2. Ensayos a 20 minutos de tiempo de contacto.

A la misma temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y con análoga disolución que en el apartado anterior, se han efectuado nuevos ensayos empleando un tiempo de contacto mayor en la fase de carga, para mejorar la capacidad de los cambiadores.

Se han pasado 20 volúmenes de lecho por la columna que contenía el Unfired Vycor Glass, resultando ser suficientes para saturarla. Sin embargo el Gel de Sílice no se ha logrado saturar, aún pasando 25 volúmenes. No obstante, el punto de ruptura aparece rápidamente en ambos casos (figuras 46 y 47).

De los resultados obtenidos, se deduce que se ha logrado aumentar la capacidad de los cambiadores aproximadamente al doble al aumentar el tiempo de contacto en esta fase, pues

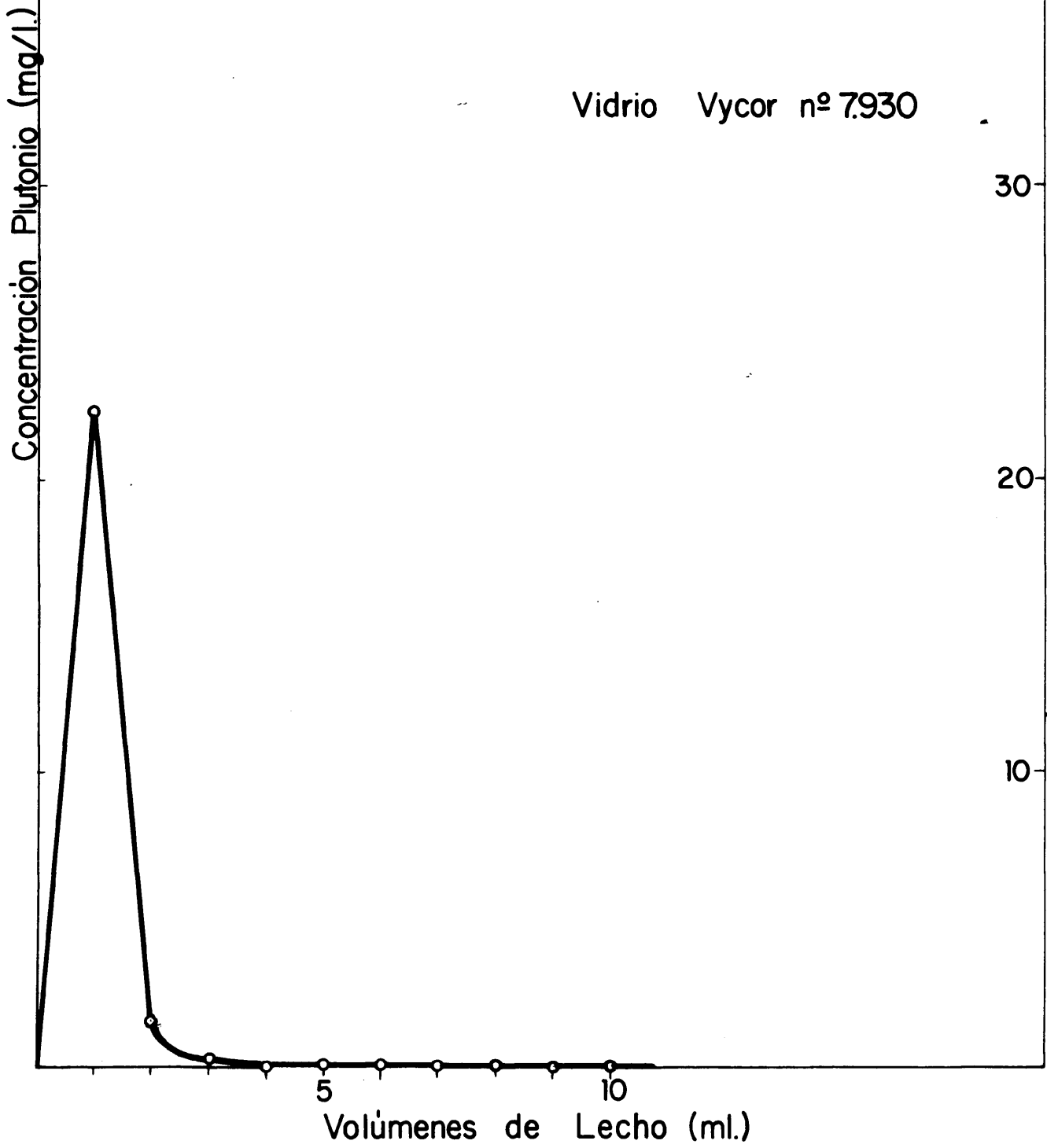


Figura 44 .- Curva de elución
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de contacto: 20 minutos
Temperatura: 25°C.

Gel de Silice

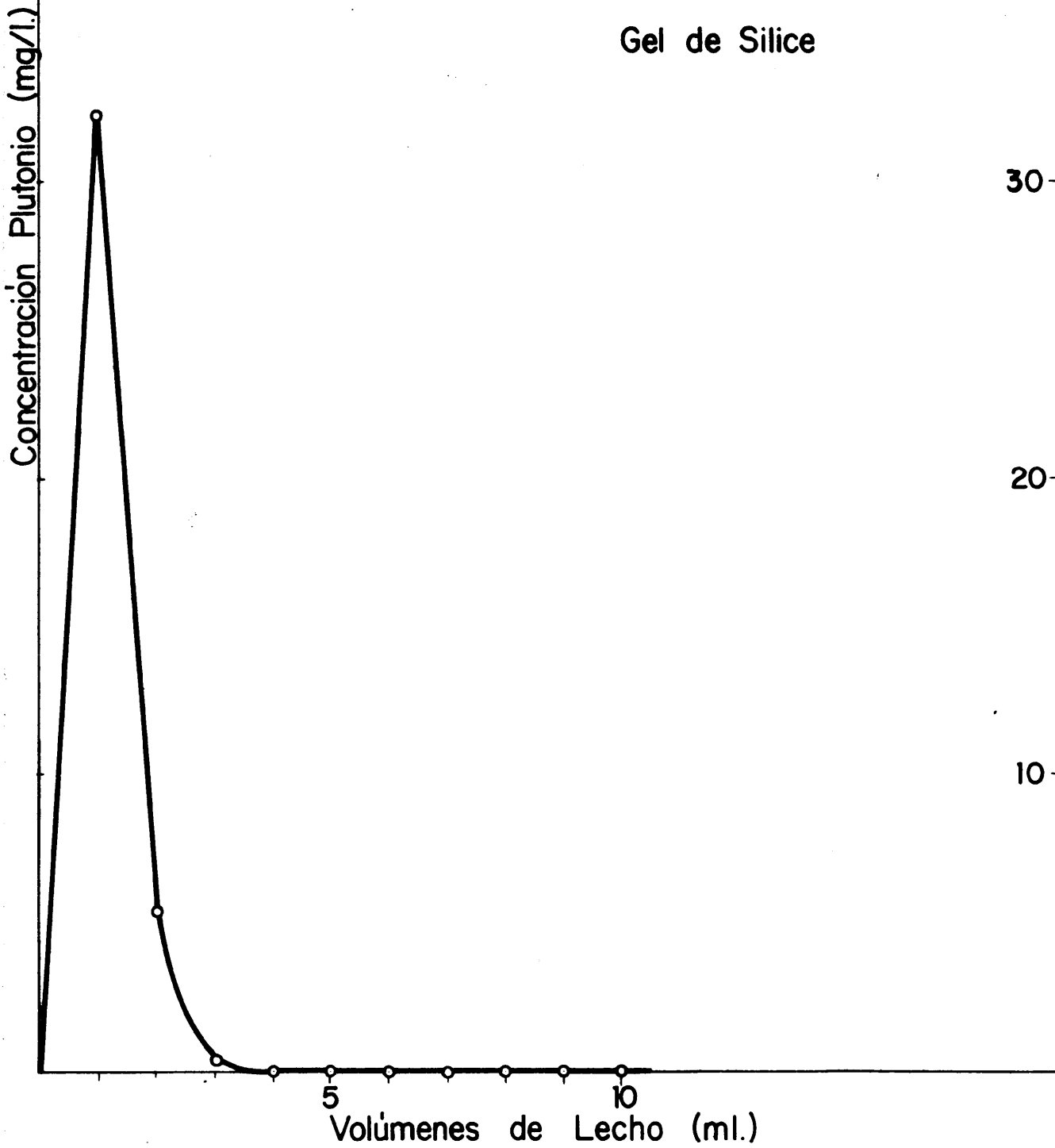


Figura 45 .- Curva de elución
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de contacto: 20 minutos
Temperatura: 25°C.

Vidrio Vycor n° 7.930

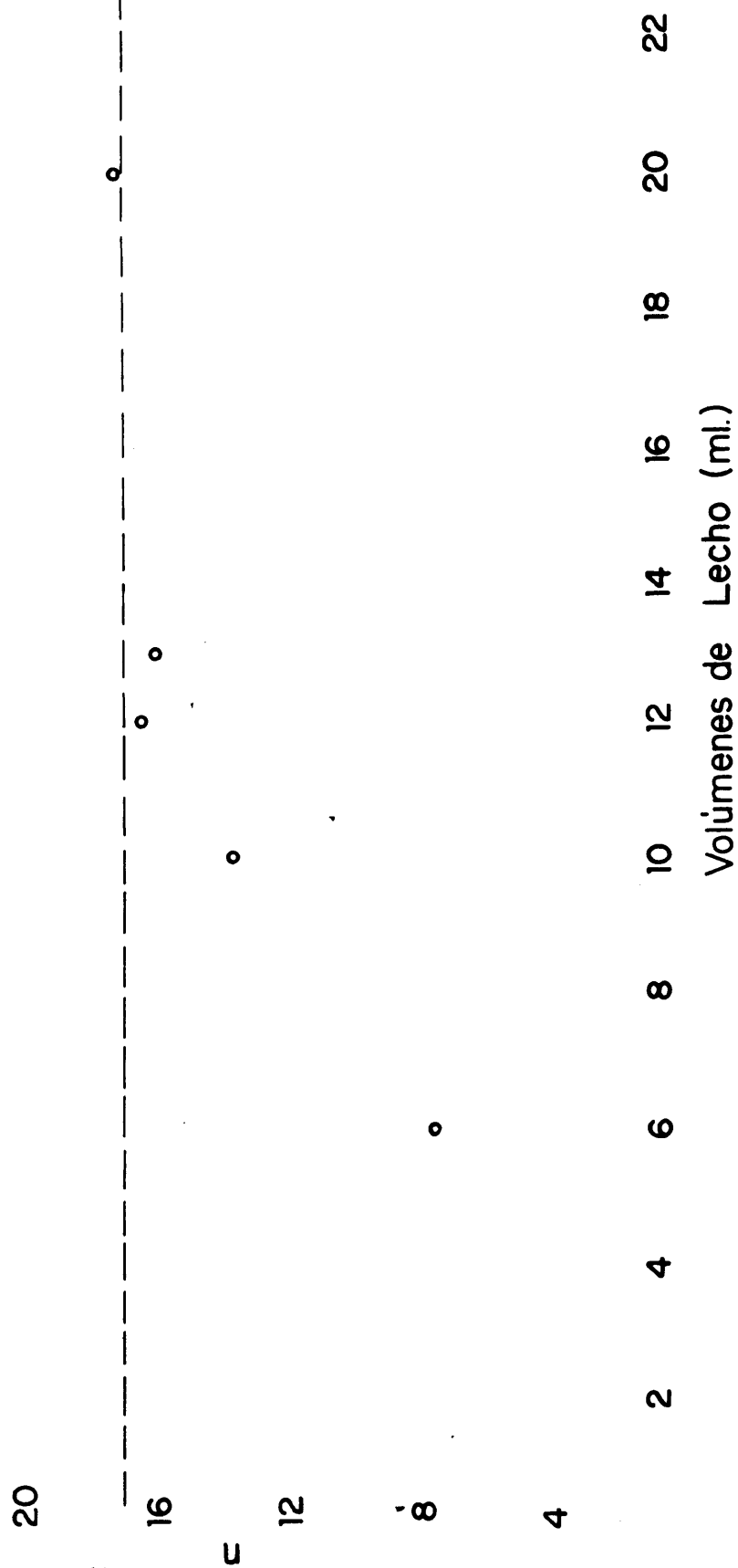


Figura 46.- Curva de carga
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiator
Tiempo de contacto: 20 minutos
Temperatura: 25°C

Gel de Silice

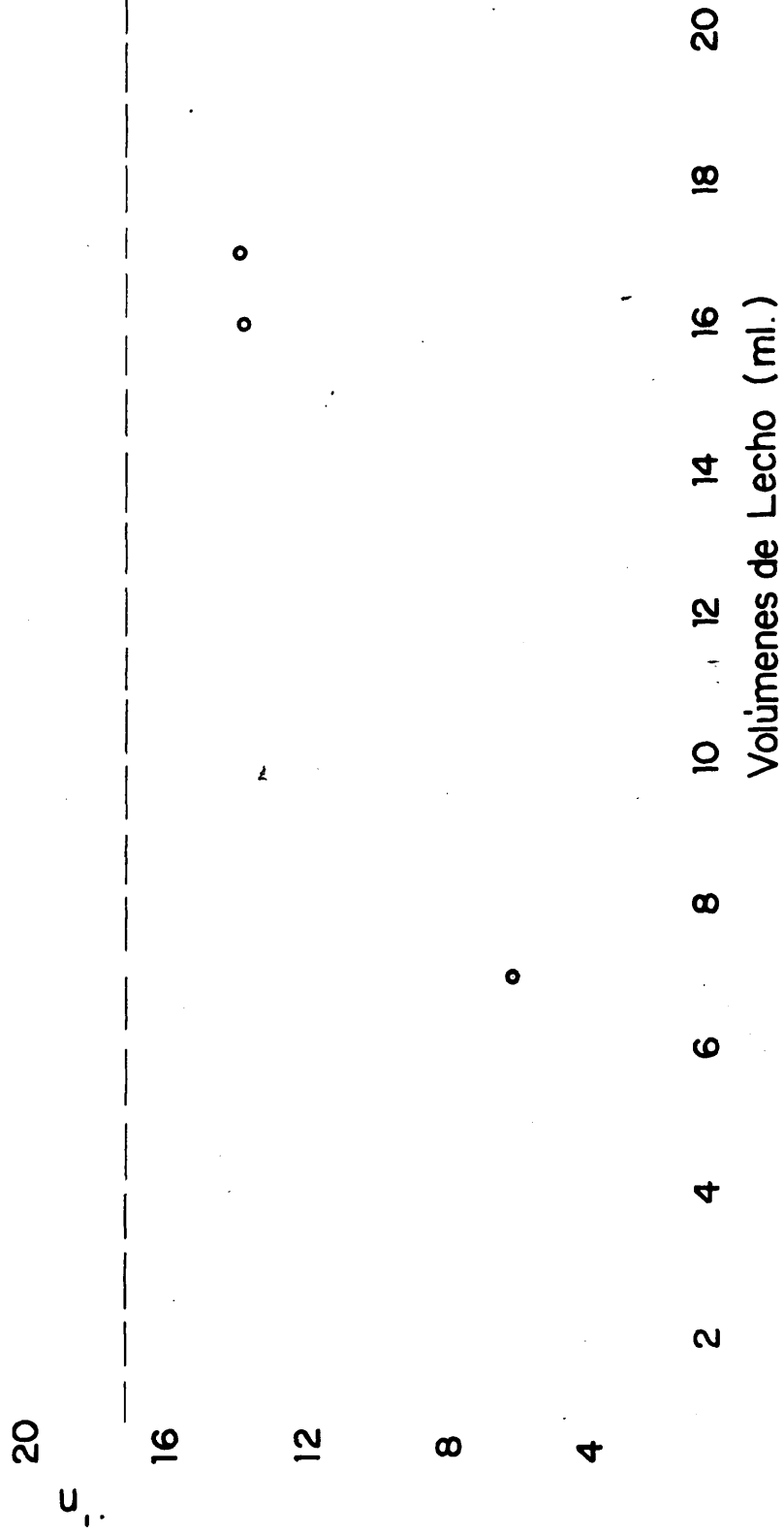


Figura 47.- Curva de carga
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de contacto: 20 minutos
Temperatura: 25°C.

los resultados numéricos han sido 0,17 mg. Pu/ml. de Gel de Sílice y 0,1 mg. Pu/ml. de Unfired Vycor Glass.

Una vez arrastrado el exceso de alimentación con 2 volúmenes de 0,15 M HNO₃, se han eluido los cambiadores con 150 ml. de HNO 2 M, siendo el tiempo de contacto en esta fase de 40 minutos.

La recuperación obtenida ha sido del 100 % en ambos casos. Las curvas de elución se dan en las figuras 48 y 49.

5.5.3. Ensayos a 40 minutos de tiempo de contacto.

Se han llevado a cabo nuevas experiencias aumentando el tiempo de contacto, en la fase de carga, a 40 minutos. La temperatura ha permanecido constante e igual a 25 °C.

Con el fin de agotar el cambiador, se han pasado 20 y 25 volúmenes de una disolución análoga a las anteriores, 0,14 M HNO₃, 20,6 mg/l. de Pu(IV) y 0,01-0,02 M NaNO₂.

Las curvas obtenidas, figuras 50 y 51, muestran que el agotamiento o saturación ha llegado después de pasados 10 volúmenes en el caso del Unfired Vycor Glass, obteniéndose una capacidad de 0,11 mg. Pu/ml. cambiador y 22 volúmenes para Gel de Sílice con una capacidad 0,13. Las capacidades obtenidas han sido semejantes a las del apartado 5.5.2., no hay por tanto mejora en este caso al aumentar el tiempo de contacto.

Lavados y eluidos los cambiadores con ácido nítrico 0,15 y 2 M respectivamente, se ha obtenido para ambos una recuperación del 100 % (figuras 52 y 53).

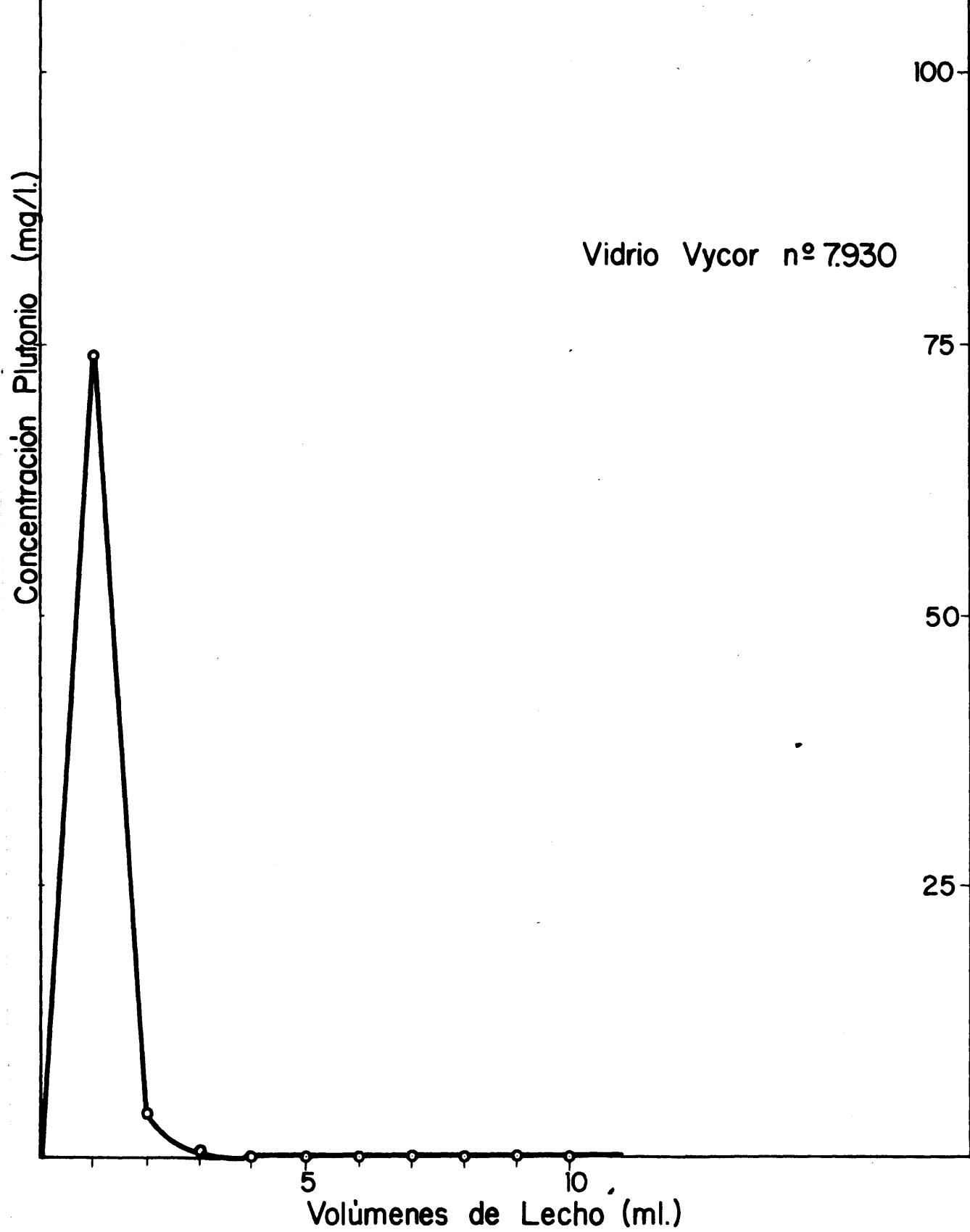


Figura 48 .- Curva de elución
Sistema: HNO₃-Pu-Cambiador
Tiempo de Contacto: 40 minutos
Temperatura: 25°C.

Gel de Silice

5 10
Volúmenes de Lecho (ml.)

FIG.49.- Curva de elución.

Sistema: HNO_3 - Pu - Cambiador.

Tiempo de contacto: 40 minutos.

Temperatura: 25 °C.

75

50

25

1

28

Vidrio Vycor nº 7.930

24

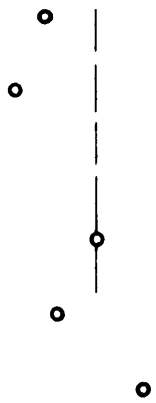
20

16

12

8

4



20

18

16

14

12

10

8

6

4

2

Volúmenes de Lecho (ml.)

Figura 50 .- Curva de carga.
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de contacto: 40 minutos
Temperatura: 25°C.

Gel de Silice

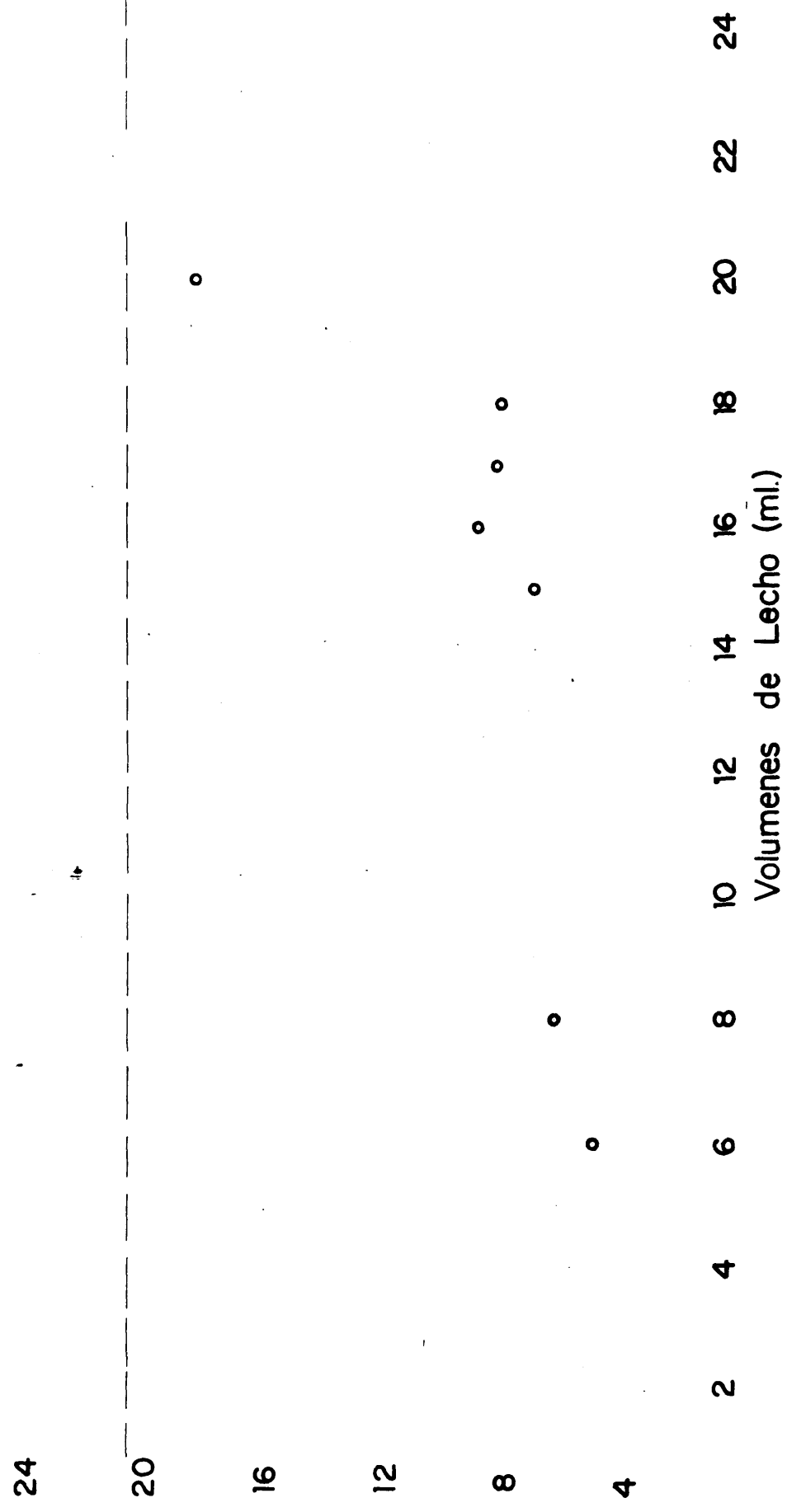


Figura 51.- Curva de carga
Sistema: EMO_2 -Pu-Cambiator
Tiempo de contacto: 40 minutos
Temperatura: 25°C.

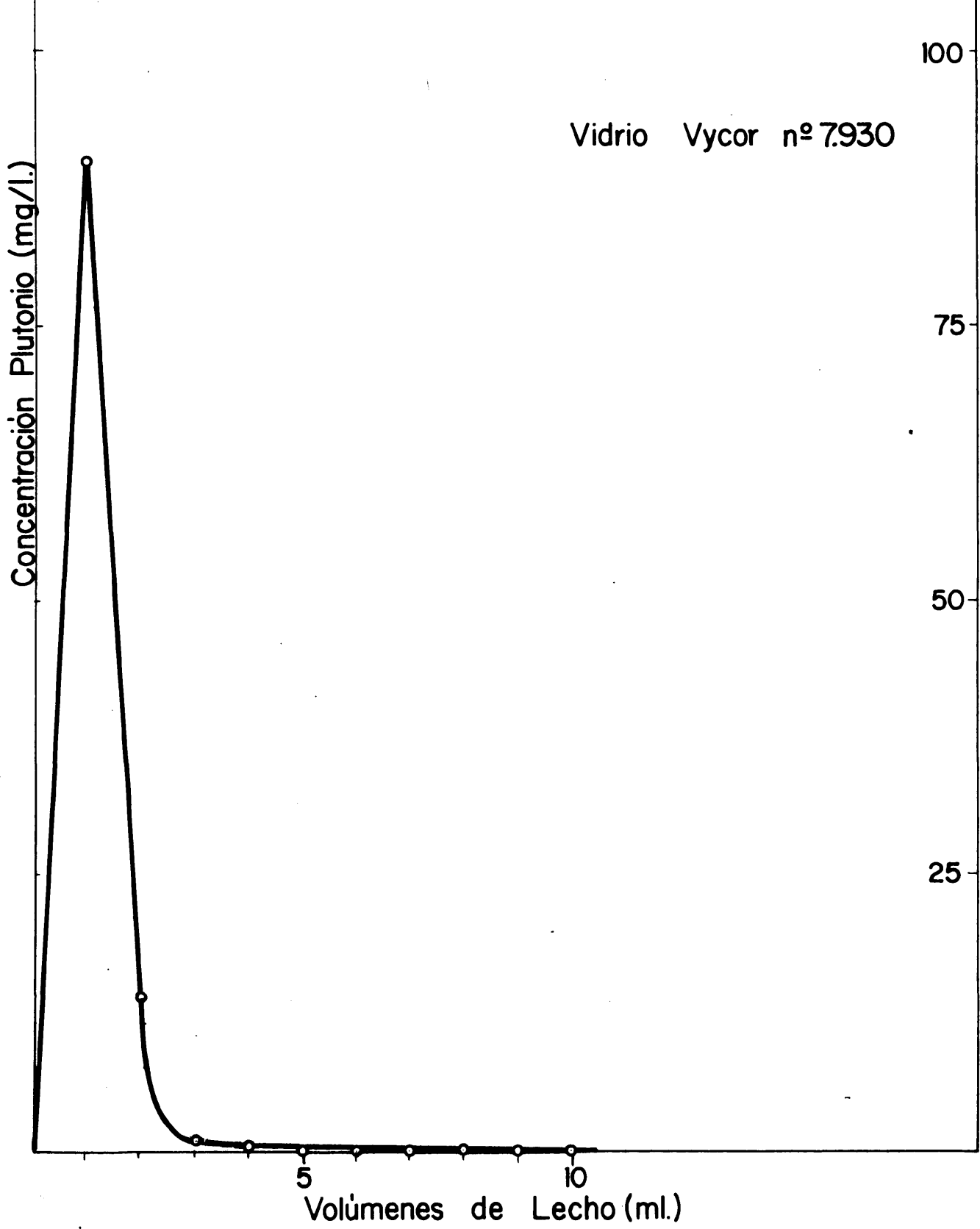


Figura 52 .- Curva de elución
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiator
Tiempo de contacto: 40 minutos
Temperatura: 25°C.

Gel de Silice

2

Plutoni /

150

100

50

5

10

Volúmenes de Lecho (ml.)

Figura 53 .- Curva de elución
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de contacto: 40 minutos
Temperatura: 25°C

5.5.4. Ensayos a 50 °C de temperatura.

Anteriormente se ha visto que al aumentar, en la fase de carga, el tiempo de contacto de 5 a 20 minutos se lograba mejorar esta capacidad, pero no ha sucedido así al seguir aumentando dicho tiempo a 40 minutos. Por tanto se ha elegido como tiempo óptimo de tratamiento 20 minutos.

En los nuevos ensayos efectuados, se ha variado la temperatura aumentándola de 25 a 50 °C para el tiempo ya indicado. Asimismo la cantidad de cambiador utilizada ha permanecido igual a 15 ml.

La disolución inicial cuyas concentraciones han sido 0,15 M HNO_3 , 19 mg. Pu/l. y 0,01-0,02 M NaNO_2 se ha pasado por las columnas. Hacia el volumen núm. 10, es decir una vez pasados 150 ml., se ha llegado a la saturación en ambas, figuras 54 y 55, lográndose una capacidad más baja, de 0,09 y 0,05 mg. Pu/ml. cambiador para Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass respectivamente.

Se han lavado los cambiadores con 75 ml. de HNO_3 0,15 M y se han eluido con 150 ml. de HNO_3 2M a un tiempo de contacto de 40 minutos, figuras 56 y 57.

La recuperación lograda ha sido prácticamente total, 97,3 % para Gel de Sílice y 100 % para Unfired Vycor Glass.

Por consiguiente, en las condiciones estudiadas, los mejores resultados de fijación de plutonio en los dos cambiadores se han obtenido con 20 minutos de tiempo de contacto en la fase de carga y 25 °C de temperatura de trabajo.

Vidrio Vycor nº 7.930

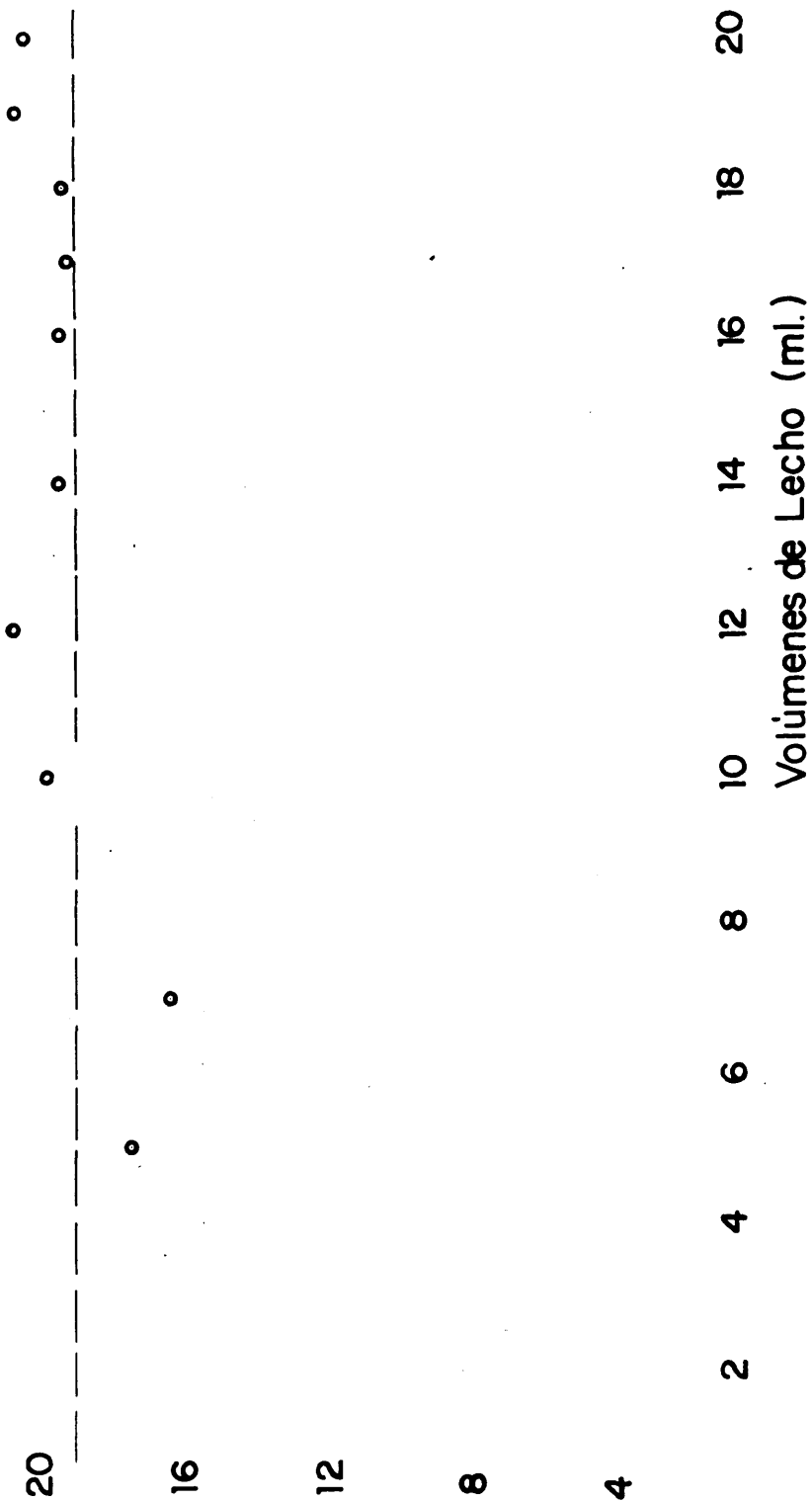


Figura 54 .-- Curva de carga
Sistema: HNO₃-Pu-Cambiator
Tiempo de contacto: 20 minutos
Temperatura: 50°C.

Gel de Silice

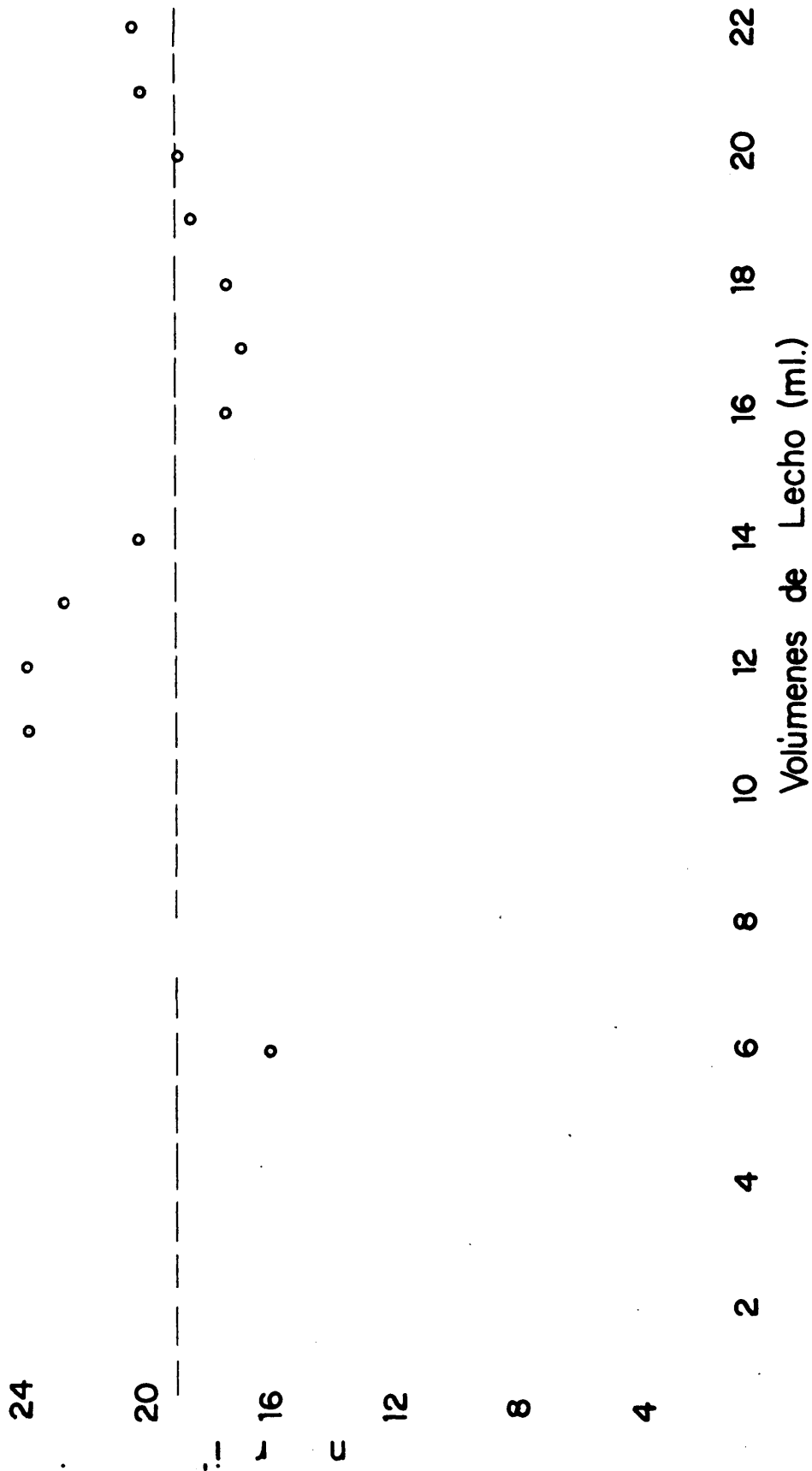


Figura 55. -- Curva de carga
 Sistema: HNO₃-Pu-Cambiador
 Tiempo de contacto: 20 minutos
 Temperatura: 50°C.

Vidrio Vycor nº 7930

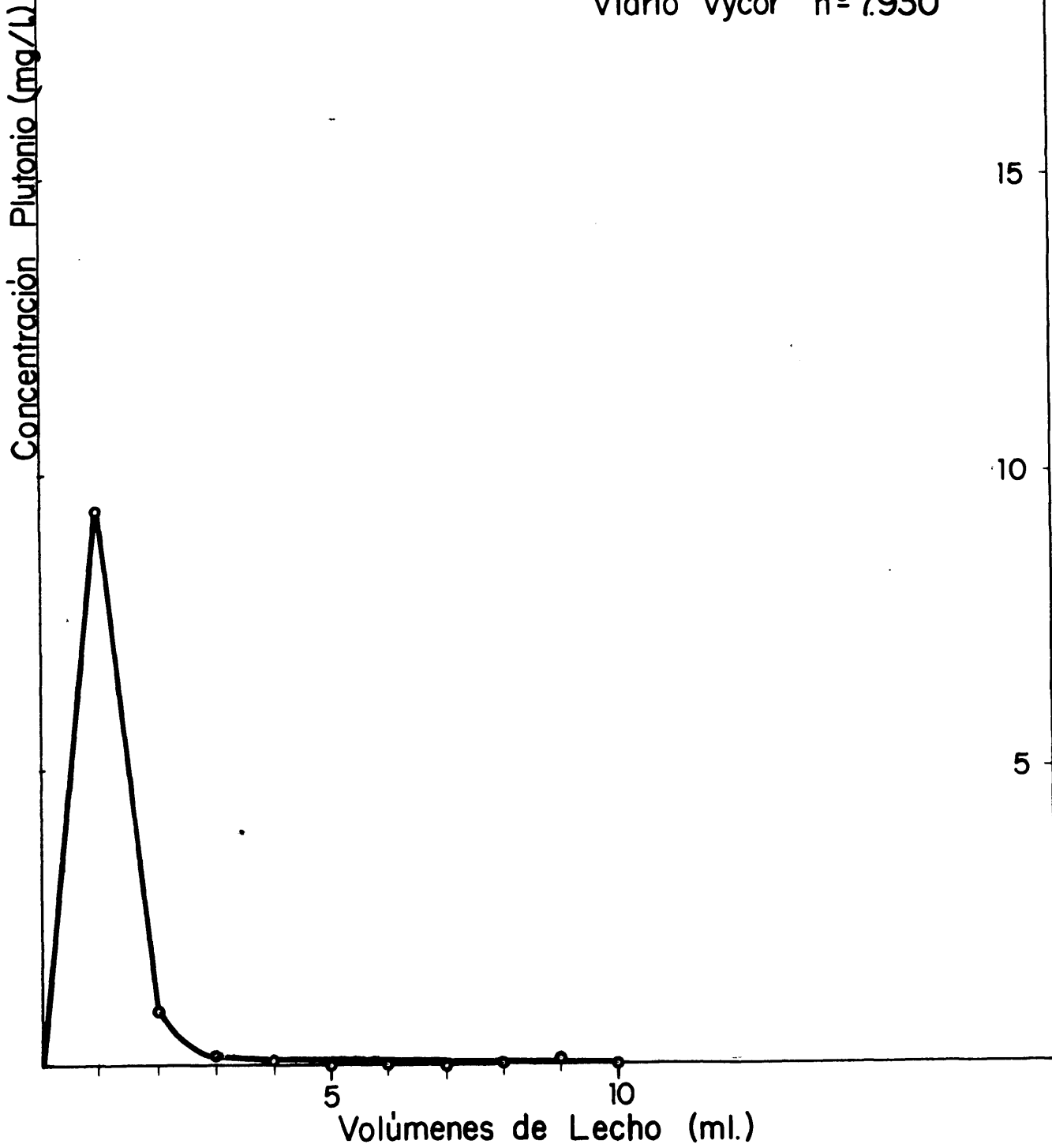


Figura 56 .- Curva de elución
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de contacto: 40 minutos
Temperatura: 50°C.

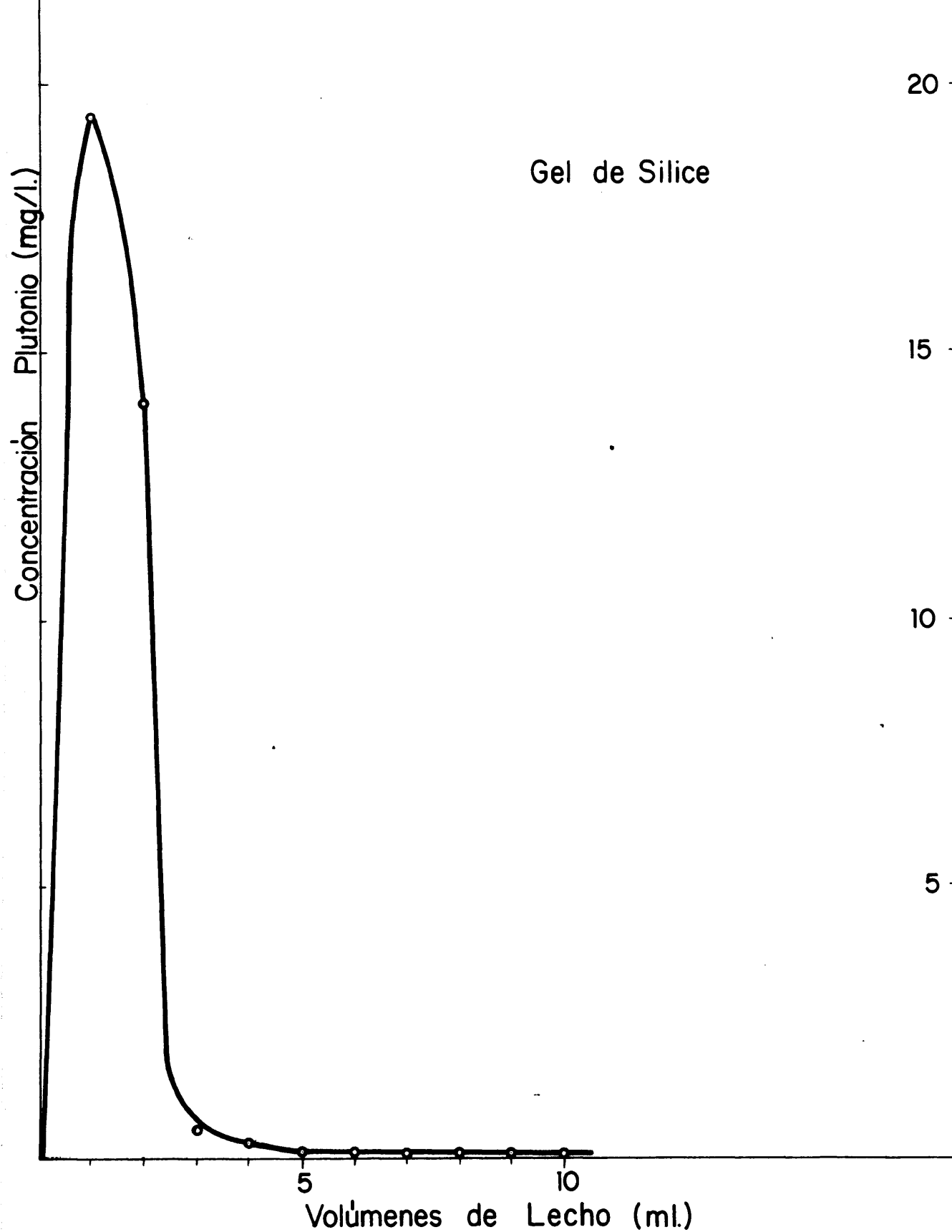


Figura 57 .- Curva de elución
Sistema: HNO_3 -Pu-Cambiador
Tiempo de Contacto: 40 minutos
Temperatura: 50°C.

5.5. Discusión de los resultados.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los capítulos III y V se propone, para el tratamiento de los combustibles irradiados del tipo MTR (aleación de uranio-aluminio), y en especial para la recuperación del plutonio producido el diagrama de flujo siguiente (figura 58):

El combustible se disuelve en ácido nítrico, y una vez disuelto, la disolución que contiene los nitratos de uranio, plutonio y productos de fisión se ajusta hasta que queda 0,1 M en HNO_3 y se pasa por la primera columna, a través del cambiador catiónico, a la temperatura ambiente y por un tiempo de contacto de 10 minutos.

En este primer paso, quedan retenidos en el cambiador los iones cesio, plutonio, circonio y niobio, y en el efluente estarán los restantes iones uranio, estroncio, cerio, rutenio y aluminio. Esta corriente sufrirá un ciclo de descontaminación posterior por extracción con disolventes para purificar el uranio separándolo así de los productos de fisión que le acompañan.

Por otra parte y una vez cargado el cambiador se procede a una etapa de lavado con ácido nítrico 0,1 M, eluyéndose a continuación con ácido nítrico concentrado y con un tiempo de contacto de 20 minutos.

El eluido que contiene los cuatro cationes ya citados, se ajusta de nuevo hasta 0,1 M HNO_3 y se pasa por una segunda columna con el mismo cambiador catiónico, y para un mis-

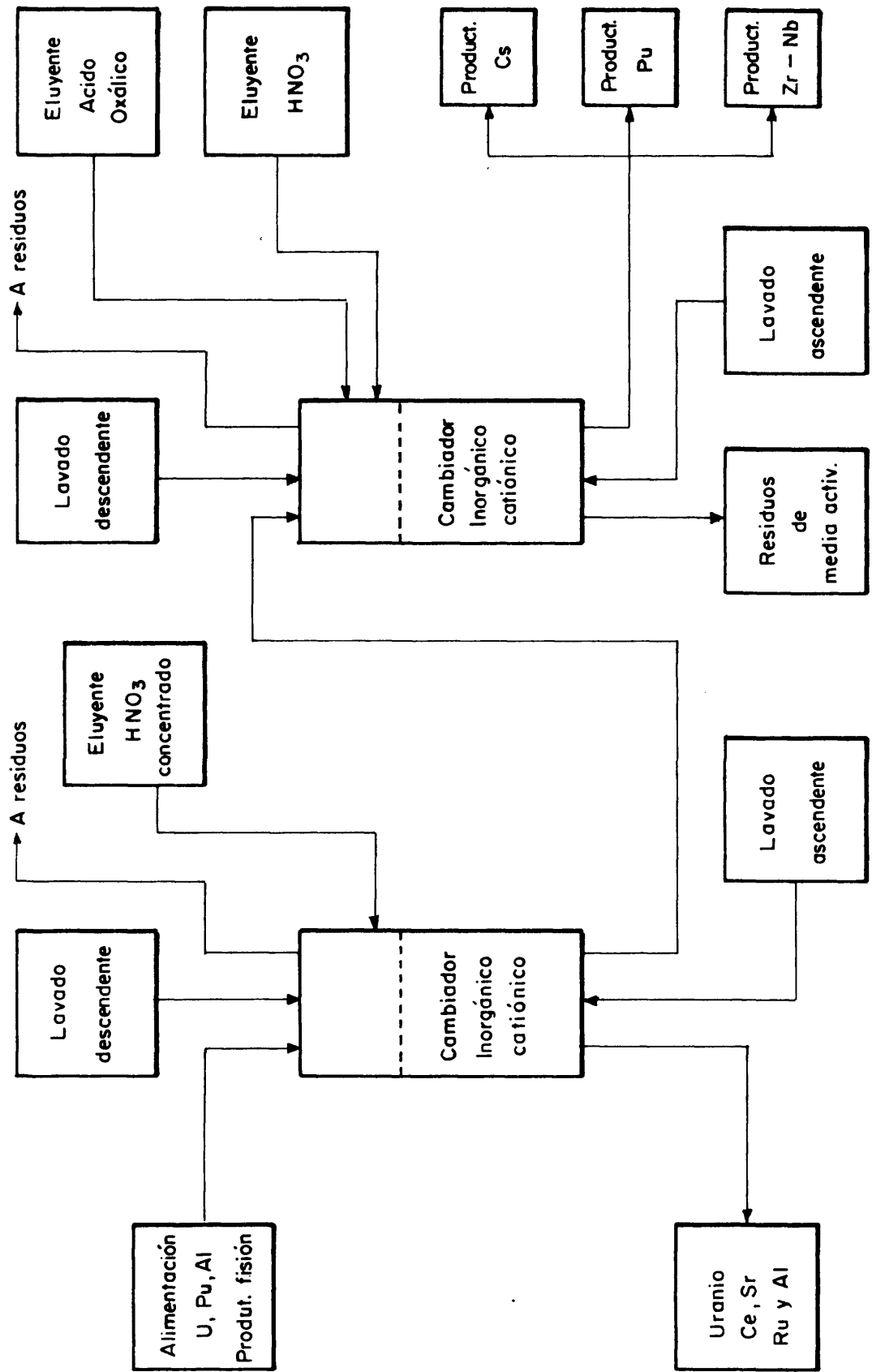


FIG. 58 - SEPARACION DE URANIO, PLUTONIO Y PRODUCTOS DE FISION. DIAGRAMA DE FLUJO.

mo tiempo de contacto, pero a diferente temperatura, 50 °C. En estas condiciones, sólo el plutonio, circonio y niobio se fijarán en el cambiador, mientras que el cesio pasará en el efluente, enviándose esta corriente, bien a recuperación de cesio si se considerase oportuno o a un tanque de residuos líquidos.

El cambiador se lava con ácido nítrico 0,1 M y se procede a llevar a cabo una elución selectiva. Se pasa primero ácido nítrico 2 M a un tiempo de contacto de 20 minutos con lo que todo el plutonio se pasa al eluido. Posteriormente y efectuando un lavado intermedio para eliminar el exceso de este primer eluyente, se pasa a través de la columna ácido oxálico 0,4 M, con un tiempo de contacto de 20 minutos, con lo que todo el circonio y niobio es eluido.

Se ha conseguido así la separación de cesio, plutonio, circonio y niobio entre sí, quedando, una vez efectuada una nueva etapa de lavado, los cambiadores dispuestos para un nuevo ciclo.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

1. Se han realizado ensayos de intercambio iónico entre Gel de Sílice y Unfired Vycor Glass como cambiadores catiónicos inorgánicos sintéticos, y disoluciones preparadas en medio nítrico de elementos integrantes de los combustibles nucleares irradiados, o sea uranio y plutonio como materiales fisionables, aluminio como material de la vaina y productos de fisión nuclear más importantes, concretamente, cesio, cerio, estroncio, rutenio, circonio y niobio. Como variables a estudiar en el intercambio iónico se han considerado el tiempo de contacto, las concentraciones de soluto y disolvente y la temperatura.
2. En las condiciones de trabajo, para lograr datos reproducibles es necesario un tratamiento previo de los cambiadores con ácido nítrico. Con este tratamiento se saturan los centros activos y se alcanza la máxima capacidad de intercambio.
3. Tanto con Gel de Sílice como con Unfired Vycor Glass los resultados obtenidos, ensayando sistemáticamente las variables, indican que se pueden considerar dos grupos de iones. Un grupo formado por iones de uranio, aluminio, estroncio, cerio y rutenio, que en ningún caso se fijan en los cambiadores y otro grupo constituido por los iones de plutonio, cesio, circonio y niobio, que en condiciones determinadas pueden fijarse en los cambiadores.

4. Para un mismo ión, la velocidad de intercambio iónico es mayor con Gel de Sílice que con Unfired Vycor Glass. Esto está de acuerdo con el hecho de que la superficie específica del Gel de Sílice es mayor que la del Unfired Vycor Glass.
5. En ambos cambiadores, la velocidad de fijación aumenta en el orden plutonio, circonio-niobio, niobio, cesio. Como los radios iónicos de estos iones solvatados disminuyen en el mismo orden, la velocidad de fijación debe estar relacionada con el tamaño del ión solvatado.
6. En ambos cambiadores para los iones que se fijan, un aumento de la temperatura produce una disminución en los coeficientes de reparto. Estos hechos parecen indicar que el mecanismo de fijación de los iones cerio y plutonio es una adsorción física, mientras que para el caso del circonio y niobio existe una verdadera reacción química de intercambio. A 50°C, el coeficiente de reparto llega a anularse en el caso del cesio.
7. La concentración de ácido nítrico de la disolución tiene influencia en los valores de la capacidad de cambio. En todos los casos, al aumentar la concentración de ácido nítrico de la disolución disminuyen los valores de los coeficientes de reparto. En el caso del cerio y del plutonio, los coeficientes de reparto se anulan a partir de una concentración de ácido nítrico

1,5 M. Para esta concentración, los coeficientes de reparto del circonio y niobio tienen aún valores de 100 para el Gel de Sílice y de 50 para el Unfired Vycor Glass. La disminución de los coeficientes de reparto puede ser interpretada como debida a la formación de complejos aniónicos al aumentar la concentración de ácido nítrico, que no se fijan en los cambiadores catiónicos.

8. Se ha estudiado la influencia de la concentración del ión problema en la capacidad de cambio. En el caso del cesio, del circonio y del niobio, los coeficientes de reparto disminuyen al aumentar la concentración en la disolución preparada, hasta que llegan a un valor constante distinto para cada ión y para cada cambiador. En el caso del plutonio la curva que representa los coeficientes de reparto en función de la concentración de plutonio en la disolución preparada presenta un máximo, correspondiente al valor $K_D = 26$ para 20 mg Pu/litro con Gel de Sílice y $K_D = 16$ para 10 mg Pu/litro con Unfired Vycor Glass.
9. En los ensayos en columnas los resultados obtenidos en la fase de fijación se han ajustado a los datos encontrados en los ensayos de equilibrio estático.
10. Los iones fijados en la columna de cambiador fueron eluidos con ácido nítrico 2M en el caso del plutonio y cerio y ácido oxálico 0,4M en el caso del circonio

y niobio. Las recuperaciones obtenidas permiten la utilización de columnas de intercambio iónico para la separación de estos iones.

11. A la vista de los resultados obtenidos, el diagrama final que se puede presentar como más idóneo para el objetivo de separar uranio, plutonio y productos de fisión sería el siguiente: La disolución inicial conteniendo nitratos de uranio, plutonio, aluminio y de los productos de fisión se pasa en medio nítrico 0,1 M a través de una columna con el cambiador inorgánico; se consigue así una primera separación, el efluente contendrá el uranio, aluminio, estroncio, cerio y rutenio, descontaminado de plutonio, cerio y circonio-niobio que han quedado retenidos en la columna. Al eluir la columna tendremos la segunda corriente con los cuatro iones ya señalados.

La separación de cesio de plutonio y circonio-niobio, puede conseguirse efectuando un ciclo de carga a una temperatura de 50 °C. A 50 °C, los coeficientes de reparto de plutonio y circonio-niobio son aún altos, mientras que los de cesio han disminuido hasta hacerse prácticamente nulos. La separación final de plutonio y circonio-niobio se lleva a cabo eluyendo la columna con ácido nítrico 2 M, con lo que todo el plutonio se separa, quedando únicamente el circonio y niobio, que a su vez pueden eluirse fácilmente con ácido oxálico.

12. Los iones uranio, aluminio, estroncio, cerio y rutenio no podrían separarse entre sí con los cambiadores estudiados.

B I B L I O G R A F I A

- 1 - B.A. ADAMS y E.L. HOLMES, J. Soc. Chem. Ind., 54,
1 (1935).
- 2 - D.C. OVERHOLT y Colab. - ORNL - 1357 (1952).
- 3 - E.R. IRISH, Purex Process, HW-1016-60116.
- 4 - P. REGNAUT y I. PREVOT, CEA-397.
- 5 - R.W. DURHAM y R. MILLS, Chalk River Project, CEI-62
(1953).
- 6 - A.M. AIKIN, Chem. Eng. Prog., 53, p. 82 (1957).
- 7 - W.M. CAMPBELL, Nucleonics, p. 92, Sep. (1956).
- 8 - J.L. RYAN y E.J. WHEELWRIGHT, Proc. 2nd. Int. Conf.
Geneve, 17, p. 137 (1958).
- 9 - J.L. RYAN y E.J. WHEELWRIGHT, Ind. and Eng. Chem.,
51, p. 60 (1959).
- 10 - M. ZIFFERERO, M. LUNG y A. REDON, Rapport Technique
de la Soc. Eurochemic, N° 33. (1959).
- 11 - Chemical Separations Processes for Plutonium and
Uranium. TID-4500.
- 12 - C.B. AMPHLETT and al., J. Inorg. Nucl. Chem., 6,
p. 220 (1958).
- 13 - C.B. AMPHLETT and al., J. Inorg. Nucl. Chem., 26,
p. 297 y 1759 (1964).

- 14 - J.P. HARKING, G.H. NANCOLLAS y R. PATERSON,
J. Inorg. Nucl. Chem., 26, p. 305 (1964).
- 15 - C.B. AMPHLETT and al., J. Inorg. Nucl. Chem., 6,
p. 236 (1958)
- 16 - K.A. KRAUSS, H.O. PHILLIPS and al., Proc. 2nd. Int.
Conf. Geneve., 28, p. 3 (1958).
- 17 - K.A. KRAUSS, T.A. CARLSON and al., ORNL-2159 y ORNL-
2386.
- 18 - K.A. KRAUSS, H.O. PHILLIPS and al., ORNL-2057.
- 19 - H.O. PHILLIPS and K.A. KRAUSS, J. Amer. Chem. Soc.,
85, p. 486 (1963).
- 20 - L. BAETSLE y PELSMAEKERS, J. Inorg. Nucl. Chem.
21, p. 124 (1961).
- 21 - W.B. BLUMENTAL, Ind. Eng. Chem., 46, p. 528 (1954).
- 22 - G. ALBERTI y A. CONTE., Atti Accad. Naz. Lincei, Rend.
Cl. Sci. Fis. Mat. y Natur. (Italy), 26, p. 782 (1959).
- 23 - L. BAETSLE y P. DE JONGHE, Proc. Symp. Treat. Storage
High Level Radiactif Wastes, Vienna (1962).
- 24 - K.A. KRAUSS, H.O. PHILLIPS, T.A. CARLSON and J.S.
JOHNSON, Proc. 2nd. Int. Conf. Geneve, 15, p. 1832,
(1958).
- 25 - L. BAETSLE y D. HUYS, J. Inorg. Nucl. Chem., 21,
p. 133 (1961).

- 26 - L. BAETSLE, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, p. 271
(1963).
- 27 - V. VESELY and V. PEKAREK, J. Inorg. Nucl. Chem.,
25, p. 697 (1963).
- 28 - A. CLEARFIELD y J.A. STYNES, J. Inorg. Nucl. Chem.,
26, p. 117 (1964).
- 29 - I.G. GAL y O.S. GAL, Proc. 2nd. Int. Conf. Geneve,
28, p.24 (1958).
- 30 - I.G. GAL y A. RUVARAC, Bulletin Inst. Nucl. Sci.
Boris Kidrich, 13, p. 1 (1962), y Journal of Chromato-
graphy, 13, p. 549 (1964).
- 31 - S. AHRLAND, Symp. on aq. reproc. chem. for irradi.
fuels, Brussels (1963).
- 32 - S. AHRLAND and al., Acta Chemical Scandinavica ,
14, p. 1059 (1960).
- 33 - S. AHRLAND, NP-7667 y NP-7672 (1.963).
- 34 - B. NAUMANN, Z. Chem. 1, p. 247 (1961).
- 35 - B. NAUMANN, Kernenergie, 3, p. 984 (1960) y 6, p. 173
(1963).
- 36 - J.G. MOORE, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, p. 166
(1961).
- 37 - J.G. MOORE y R.H. RAINEY, ORNL-TM-543.
- 38 - F.C. NACHOD y J. SCHUBERT, Ion Exchange Technology.
Academic Press Inc., New York, (1956).

- 39 - J.A. SUAREZ G. DEL REY y A. URIARTE HUEDA, TD-280, 005/003/65 (1965).
- 40 - METHODES D'ANALYSE, Cetama, Presses Universitaires de France, Paris (1962).
- 41 - C.J. RODDEN, Anal. Chem., 21, p. 327 (1949).
- 42 - C.J. RODDEN, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, National Nuclear Energy Series, VIII-1, p. 93 (1950).
- 43 - J. CORPEL et F. REGNAUD. Compte rendue d'essai N^o 2175.
- 44 - B.R. HERNANDEZ y J.A. SUAREZ G. DEL REY, TD-98, 002/035/62 (1962).
- 45 - B.R. HERNANDEZ y J.A. SUAREZ G. DEL REY, TD-170, 005/003/63 (1963).
- 46 - A. CROUTHAMEL, Applied gamma-ray espectrumetry, Pergamon Press, New York (1960).
- 47 - A. DUIVENSTIJN y L. VENVERLOO - Practical Gamma Spectrometry, Phillips Technical Library.
- 48 - G. CHARLOT, Les Méthodes de la Chimie Analytique, Masson et Cie, Paris (1961).
- 49 - R.J. JONES. Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, USAEC (1963).

- 50 - F. HELFFERICH. Ion Exchange, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York (1962).
- 51 - B. TREMILLON. Les séparations par les résines e'changeuses d'ions, Gauthier-Villars, Paris. (1965).