

EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES: EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

R. MANSO

En este artículo se exponen, en una primera parte, los principios básicos de esta tecnología, a lo que sigue una segunda en la que se reseñan algunas aplicaciones clásicas o de futuro en el campo de la industria nuclear.

The first part of this article describes the basic principles of this technology. The second part of the article describes briefly some of the more important industrial methods.

La extracción con disolventes: extracción líquido-líquido, es la frase que se utiliza para denominar la operación en la que una sustancia disuelta en una fase líquida (disolución) es transferida a otra también líquida (disolvente).

Estos procesos tienen su origen y desarrollo industrial a lo largo de la primera mitad del siglo XX aplicados al campo de la hidrometalurgia, concretamente en la purificación y concentración de materiales radiactivos, usándose posteriormente en el beneficio de diferentes metales, cobre, zinc, etc., así como en otras áreas muy distintas entre las que se pueden citar separación de elementos afines (zirconio-hafnio, tierras raras, etc.), farmacopea, cosmética o alimentación.

La primera aplicación de la extracción con disolventes en el campo nuclear fue para la obtención de plutonio-239, generado en reacciones nucleares con uranio natural. Posteriormente se generalizó su uso en la fabricación de concentrados de uranio a partir de minerales, al que siguió el refinado de los mismos y el reprocesado del combustible nuclear gastado -con el fin de recuperar el uranio y el plutonio para su ulterior empleo como nuevo combustible-. De cara al futuro, y dentro de la industria nuclear, la extracción con disolventes tiene el reto de ser eficaz en la separación de los distintos elementos que aparecen en el combustible irradiado, particularmente los

actínidos por requerimientos de pureza.

La extracción líquido-líquido consiste en la transferencia selectiva de una o varias sustancias específicas desde una disolución normalmente acuosa a un disolvente, normalmente orgánico, inmiscible con ella. Los elementos extraídos se recuperan posteriormente mediante una nueva extracción -reextracción- a una disolución acuosa u orgánica inmiscible con el otro disolvente en forma más pura y concentrada, de la que se procesan por métodos convencionales -precipitación, electrólisis, etc.-.

El fundamento de esta tecnología está en la capacidad de ciertas sustancias presentes en el disolvente, extractantes, de formar complejos con los elementos que se quieren obtener de la disolución acuosa. La extracción, o la reextracción, se produce por la dispersión de una fase en la otra -acuosa y orgánica- en forma de pequeñas gotas que favorecen la transferencia de materia. Durante el proceso se llega a un estado estacionario de distribución, por el cual las especies químicas en solución se reparten entre las dos fases según sus respectivas solubilidades en ambas. La operación se lleva a cabo mediante la agitación del conjunto, para producir la dispersión, a lo que sigue la separación de las fases.

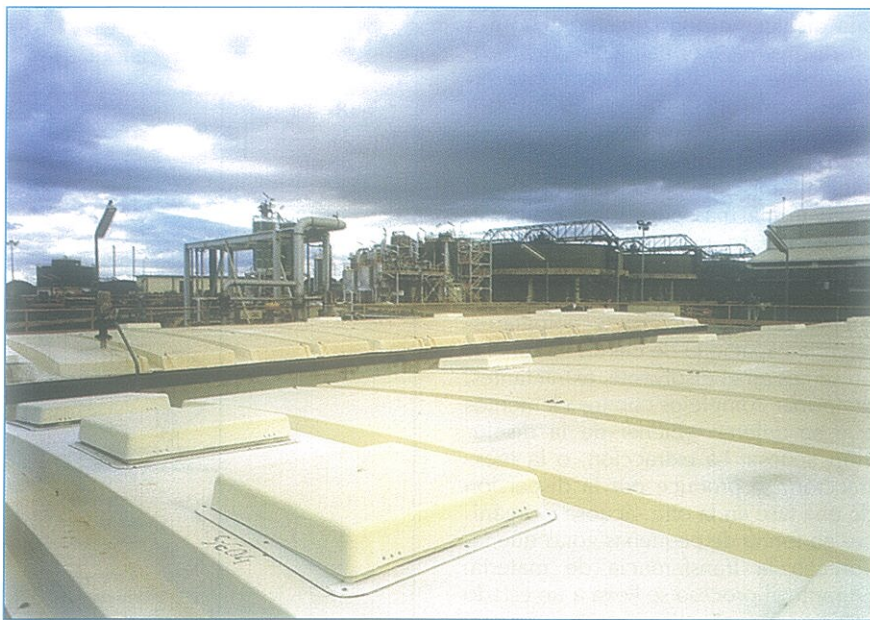
Del extractante, además de su capacidad de extracción por un determinado elemento aislado, se han de tener en cuenta fundamentalmente dos cualidades. La primera es su capacidad de saturación en el disolvente, es decir, la concentración máxima que puede admitir la fase orgánica, que lo relaciona directamente con la cantidad de sustancia a extraer que pasa de la fase



Columna de bandejas.



Extracción con disolventes de la planta Quercus. ENUSA.



culas de la fase acuosa a la orgánica, siendo los más representativos los siguientes:

- Formación de compuestos de adición, constituidos por las moléculas extraídas, eléctricamente neutras, y el extractante, del que el fosfato de tributilo (TBP) y el óxido de trioctilfosfina (TOPO) son ejemplos muy utilizados - con ellos los mecanismos de formación de los compuestos se realiza a través de un átomo de fósforo-.
- Cambio de ion, consistente en el intercambio de cationes o de aniones entre la fase acuosa y la orgánica. Los extractantes son: ácidos alquilfosfóricos -monoalquilfosfóricos, dialquilfosfóricos y alquilpirofosfóricos-, en el caso de cambio catiónico, y aminas -primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias-, en el caso de intercambio aniónico.

La fase objeto de la extracción procede normalmente de una operación de lixiviación, por lo que está constituida por una disolución en la que se encuentra la especie química a transferir en forma iónica, entre otras. Los parámetros que más van a influir y que la van a caracterizar en el proceso son: el pH, la conductividad y las características de los elementos disueltos.

La fase orgánica se fundamenta en un extractante diluido en un disolvente, a la que normalmente se añade un tercer componente, el modificador, con el fin de aumentar la solubilidad de las sales en la misma y favorecer la separación de las fases. El extractante ha de presentar determinadas características, como son: selectividad para la extracción de un ion determinado, alta capacidad de extracción y facilidad para la reextracción. El diluyente se debe caracterizar por: disolver el extractante tanto en forma libre como en forma de sal o de complejo; miscibilidad completa con el extractante para disminuir la viscosidad y facilitar la separación de las fases; inmiscibilidad en la fase acuosa; estabilidad química en un amplio margen de condiciones de operación; no tener toxicidad y tener un punto de inflamabilidad alto; y, finalmente, ser barato para no encarecer el proceso. Desde el punto de vista químico, los diluyentes y modificadores influyen en la solubilidad del extractante, la cinética de extracción y el punto de equilibrio de la extracción. Así pues, debe considerarse el conjunto extractante-diluyente-modificador como un todo único. El diluyente más utilizado es el queroseno, pues tiene buenas cualidades, es barato y se obtiene fácilmente.

acuosa a la orgánica. La segunda está relacionada con que exista más de una especie química en solución, situación común, en cuyo caso hasta se distribuyen entre ambas fases según su coeficiente de distribución. Las diferencias en la extracción entre estas especies se pueden aprovechar para extraer las más solubles en la fase orgánica y separarlas de las menos solubles. El estado estacionario, en la reacción de transferencia de materia de los distintos elementos de una fase a otra, está influido por el pH de la solución y por la naturaleza del metal y del extractante.

La cinética de extracción, tiempo necesario para que se produzca la

transferencia de materia, influye notablemente en el tiempo de retención en las etapas de extracción y de reextracción y, por tanto, en el tamaño de los equipos a utilizar en el caso de un proceso industrial. Esta velocidad es función de la naturaleza del agente de extracción, de la sustancia a extraer y de la interacción química entre las distintas especies presentes en la disolución. El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario puede variar de segundos a minutos e incluso horas, aunque en la mayoría de los casos la cinética es rápida.

Existen varios mecanismos para efectuar la transferencia de iones o molé-

La operación industrial, de la extracción con disolventes, es un proceso generalmente continuo en varias etapas y siempre en contracorriente, esto es, ambas fases, solución y disolvente, fluyen en sentidos opuestos con lo que se pone en contacto al disolvente puro con la solución menos concentrada, consiguiéndose agotar más la disolución acuosa y aumentar la carga del disolvente, lo que supone aumentar la eficiencia. Durante la operación debe tenerse en cuenta la relación de volúmenes o caudales entre las fases, para que la carga del disolvente se acerque al valor máximo al que se debe trabajar.

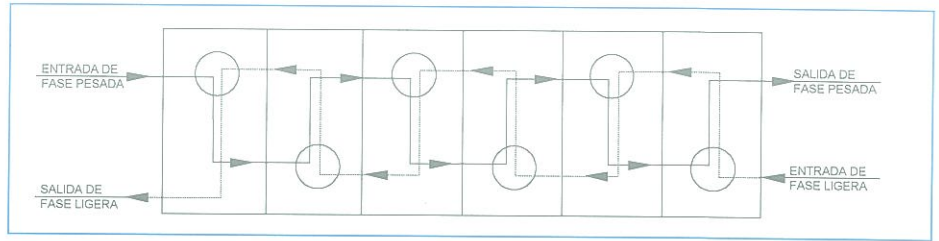
En las operaciones de extracción con disolventes existen dos tipos de dispersiones: dispersión de la fase orgánica en la acuosa -fase acuosa continua- y de la fase acuosa en la orgánica -fase orgánica continua-. Durante la separación de fases la dispersión se rompe en dos periodos, en primer lugar la llamada dispersión primaria, que corresponde a la separación de la mayor parte del volumen de las fases, y que se realiza rápidamente. Existe además una dispersión secundaria, formada por gotas muy pequeñas que se separan muy lentamente y que se originan fundamentalmente por el exceso de agitación.

Los equipos para llevar a cabo estas operaciones son de dos tipos: columnas de extracción y mezcladores sedimentadores. En las primeras, el contacto entre las dos fases es continuo en contracorriente y únicamente se produce una separación final de las fases, mientras que en los segundos la operación se realiza por etapas discontinuas, en las que las fases se mezclan y se separan alternativamente en cada etapa. Las columnas de extracción requieren menos espacio y menos volumen retenido que los mezcladores sedimentadores, siendo útiles cuando se requieren muchas etapas para realizar un proceso. En la hidrometalurgia con materiales radiactivos se utilizan, generalmente, mezcladores sedimentadores.

Los procesos de extracción con disolventes más representativos de los desarrollados industrialmente para la recuperación, purificación y concentración de materiales radiactivos, así como los que están en vía de estudio para aplicación a la separación de actínidos, son los que se exponen a continuación.

EXTRACCIÓN DEL URANIO DE LOS MINERALES

Los minerales son atacados con soluciones acuosas ácidas, mediante lo



Esquema de flujos.

cual pasan a los lixiviados el uranio y otros metales. La purificación y concentración del uranio se logra mediante la extracción con disolventes. Los principales sistemas utilizados en esta labor son:

Proceso Amex.- Las soluciones de lixiviación se encuentran en medio sulfúrico y se emplean como extractantes aminas terciarias, las cuales captan los complejos de sulfato de uranilo por intercambio aniónico. La reextracción se puede realizar con soluciones de carbonato o cloruro sódico, mediante las cuales se obtiene el uranio en complejos de carbonato o cloruro, a la vez que se liberan las aminas en forma de base libre. Como disolvente se utiliza queroseno y el modificador es alcohol. La operación se realiza mediante mezcladores sedimentadores, empleando de tres a cinco etapas en la extracción y de una a tres en la reextracción.

Proceso Dapex.- Al igual que en el caso anterior, las soluciones de lixiviación se encuentran en medio sulfúrico, y el extractante es el DEHPA (ácido dietilhexil fosfórico), que recupera el

uranio de la disolución por intercambio catiónico. La reextracción se realiza con una solución de carbonato sódico. El disolvente es queroseno y el modificador TBP (fosfato de tributilo) o alcohol. La operación industrial se lleva a cabo mediante mezcladores sedimentadores, con tres a seis etapas en extracción y dos a tres en reextracción.

REFINADO DEL URANIO DE LOS CONCENTRADOS

El objetivo es obtener un concentrado en el que se hayan eliminados ciertas impurezas -hierro, aluminio, magnesio, etc.-, para lo cual los concentrados de uranio son atacados con una disolución acuosa de ácido nítrico, de la cual, posteriormente, se extrae el uranio mediante un proceso de extracción con disolventes, basado normalmente en el empleo de compuestos organofosforados neutros como extractantes, siendo el TBP el más utilizado, el cual forma compuestos de adición por solvatación. La reextracción se produce con una solución de ácido nítrico diluida o simplemente con agua.

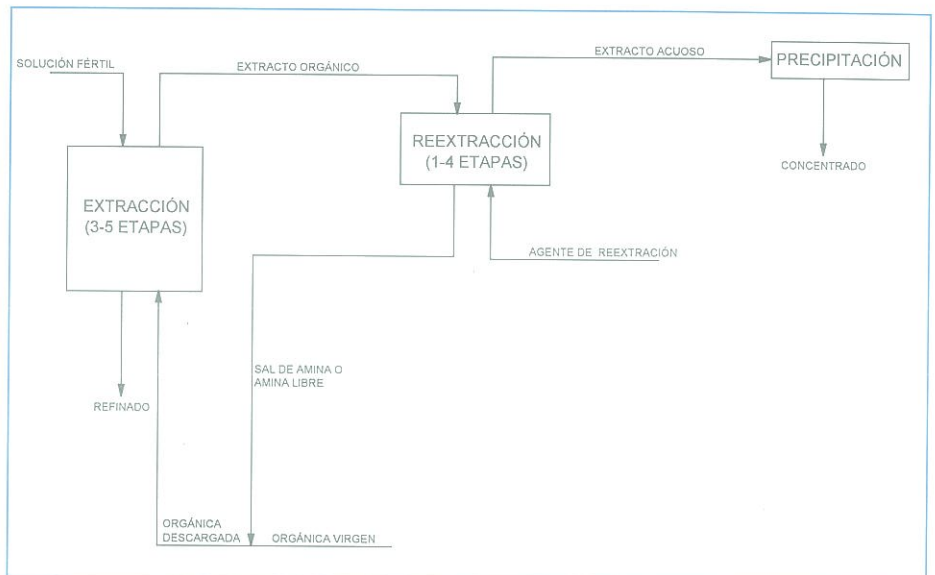
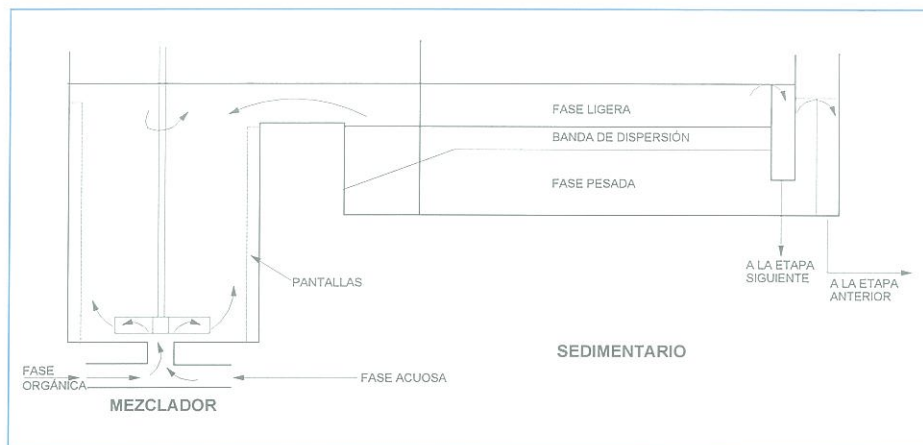


Diagrama de bloques del proceso Amex.



Esquema de un mezclador-sedimentario.

SEPARACIÓN DEL URANIO Y EL PLUTONIO DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO

Proceso Purex.- El combustible irradiado se digiere en ácido nítrico, con lo que se crea una disolución acuosa ácida que contiene en forma iónica el uranio, el plutonio y el resto de los elementos existentes en el mismo.

El uranio y el plutonio se separan selectivamente de la disolución acuosa nítrica mediante extracción con disolventes, empleando TBP, transportado en queroseno, como extractante. El uranio y el plutonio forman compuestos de adición por solvatación y pasan a la disolución orgánica, quedando en la fase acuosa el resto de los productos en forma de nitratos.

La reextracción del uranio y el plutonio se hace simultáneamente a través de dos corrientes acuosas diferentes. El plutonio se recupera de la fase orgánica al ponerse ésta en contacto con una disolución acuosa que contiene un agente reductor (ion ferroso), que hace insoluble el plutonio en el TBP. La reextracción del uranio se produce con una disolución de ácido nítrico diluida o simplemente con agua.

La siguiente etapa es la purificación por separado de los productos reextraídos. En el caso del uranio, la disolución que lo contiene se trata con TBP y ácido nítrico evaporándose seguidamente, finalmente se obtiene un producto sólido -diuranato amónico- o una disolución concentrada de nitrato de uranio. Para el plutonio, en primer lugar, la corriente que lo transporta es oxidada con nitrato sódico, siendo posteriormente sometido a varios ci-

clos de desnitración; por último, se oxida mediante calcinación en presencia de oxígeno, obteniéndose como producto final óxido de plutonio.

SEPARACIÓN DE ACTÍNIDOS MINORITARIOS

Al separar el uranio y el plutonio del combustible irradiado, mediante el proceso PUREX, queda una corriente de residuos líquidos compuesta por productos fisión y actínidos de larga vida. Una de las tecnologías más novedosas en la gestión de estos residuos se basa en la reducción de su radiotoxicidad mediante la transmutación de los elementos radiactivos en otros estables o de menor periodo de semidesintegración. Para que este proceso sea efectivo se requiere una gran pureza del elemento a transmutar, por lo que se necesita disponer de métodos de separación de actínidos minoritarios eficaces. La extracción líquido-líquido es la técnica más adecuada para lograr la separación que se pretende.

Durante los últimos años se han estudiado procesos como el TRUEX, TRPO y DIDPA, todos ellos basados en la utilización de compuestos organofosforados como extractantes. No obstante, la presencia de fósforo en los residuos radiactivos que se producen en el proceso impide su incineración, razón por la que actualmente se están desarrollando nuevos extractantes sin fósforo. En esta línea, uno de los procesos de mayor interés que se está estudiando es el denominado DIAMEX, en el que se emplean como extractante moléculas del tipo diamidas y en particular las malonamidas.

OTROS MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE URANIO

Actualmente son escasamente utilizados, pero su fundamento es de interés y merecen ser, al menos, mencionados.

Extracción por ácidos monoalquilfosfórico y alquilpirofosfóricos.- Los extractantes más comúnmente empleados han sido el dodecilfosfórico (DDPA) y el heptadecilfosfórico (HDEPA), reactivos de tipo catiónico. La reextracción se efectúa con ácidos concentrados, como el ácido clorhídrico.

Recuperación del uranio con ácido fosfórico.- Existen tres procesos diferenciados por los reactivos empleados, así tenemos: primer método, extracción con ácido octilpirofosfórico (OPPA) y reextracción con una mezcla de ácidos fluorhídrico y sulfúrico; segundo método, empleando la mezcla DEHPA-TOPO en dos ciclos de extracción, la reextracción del primer ciclo se efectúa mediante hierro ferroso en ácido fosfórico y la del segundo con carbonato amónico; tercer método, es análogo al anterior, pero usando en el primer ciclo de extracción una mezcla de los ácidos mono y dioctilfenilfosfórico (MOPPA, DOPPA) y haciendo la correspondiente reextracción con una solución de hierro férrico y ácido fosfórico.



Ricardo MANSO CASADO es ingeniero de Minas. Inicia su actividad en el campo nuclear en el Plan Nacional de Exploración e Investigación de Uranio (PNEIU) como ingeniero de investigación y exploración en la JEN, ADARO y ENUSA, pasando posteriormente a ser jefe de la Fábrica de Concentrados de Uranio de La Haba y subdirector del Centro Minero de ENUSA en Extremadura. Ha sido jefe de área de la Dirección de Inversiones y Tecnología de INI y desde 1997 desarrolla su actividad en ENRESA en la Dirección de Área de Comunicación. Es profesor "ad honorem" de la Universidad Politécnica de Madrid y presidente de la Comisión de Publicaciones de la SNE.