

AÑO

Expediente núm.



247370.

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, , de nacionalidad
entidad inglesa. domiciliado en 11 Charles 11 Street,
~~xxxxxx~~ Londres, Inglaterra. núm.

por:

« Procedimiento de recuperación del uranio de las soluciones
acuosas por adsorción en un material de cambio de aniones ».

Nº 13178 :

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.



247370

PATENTE DE INVENCION

Your Ref. Pats/24/731/22.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de recuperación del uranio de las soluciones acuosas por adsorción en un material de cambio de aniones"

=====

Solicitante: UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, entidad británica.
domiciliada en: 11 Charles II Stret, LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a procedimientos de cambio de aniones, para la recuperación de uranio.

El uranio puede recuperarse de soluciones en las que se halla presente (corrientemente en forma hexavalente)

5. por ejemplo, soluciones acuosas de sulfato de uranilo en

247370



5. ácido sulfúrico diluido, colocando la solución en contacto con un material de cambio de aniones, en forma de partículas sobre la base de poliestireno y que contenga en las posiciones de cambio, grupos dotados de nitrógeno básico, por ejemplo $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 -\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ (tal como en $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+ \text{Cl}^-$), y $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ (tal como en $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ y $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$). El uranio así adsorbido en el material de cambio de aniones en forma de anión complejo de sulfato de uranio, puede luego decantarse del material en forma de concentrado acuoso, por ejemplo por tratamiento de la resina con solución 0,1N $\text{HNO}_3 - \text{N NH}_4\text{NO}_3$ y el uranio puede recuperarse luego del producto decantado resultante, por medios convencionales tal como por precipitación con solución de amoníaco o suspensión de magnesia.
- 10.
15. Este invento se relaciona con un método de recuperación de uranio por cambio de aniones, susceptible de aplicarse con el empleo de material de cambio de aniones que puede prepararse fácilmente partiendo de material polímero relativamente económico.
20. De acuerdo con este invento, el material de cambio de aniones se halla en forma de planchas y se deriva de un polímero de cloruro de vinilo por sustitución de los átomos de cloro combinados del mismo, por grupos que contengan nitrógeno básico.
25. La denominación "polímero de cloruro de vinilo" abarca no solamente el mismo cloruro de polivinilo, sino también productos obtenidos polimerizando cloruro de vinilo con una sustancia co-polimerizable, tal como el acetato de vinilo o el cloruro de vinilideno.
30. El material de cambio de aniones en forma de plan-

247370



cha, que se utiliza en el procedimiento a que este invento se refiere, puede prepararse como sigue.

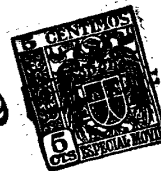
- Una plancha del polímero de cloruro de vinilo (plastificada o sin plastificar) se amina directamente, tal
5. como por tratamiento con amoníaco, o con una amina primaria, secundaria o terciaria, alifática o alicíclica, por ejemplo monoetilamina, dietilamina, trimetilamina o ciclohexilamina; o con una amina aromática primaria o secundaria. Si la no-
10. diamina, la hexametileno-diamina, la dietileno-triamina, la trietileno-tetramina, o la tetra-etileno-pentaamina se introduce en el material en tratamiento, algún enlace cruzado, con el aumento resultante en su resistencia mecánica.

- La aminación se realiza de tal modo que de por resultado la sustitución, por grupos que contengan nitrógeno
15. básico, del 1% por lo menos del cloro combinado del polímero. La reacción de sustitución no es rápida, y puede interrumpirse en cualquier momento para determinar, por medición, utilizando métodos normales, de la capacidad de cambio de aniones desarrollada, el grado en que los grupos
20. que contienen nitrógeno básico se han introducido en el cloruro de polivinilo.

- La aminación con la amina sin diluir, puede comprobarse a veces que dá lugar a la formación de ampollas en el material, y en estas circunstancias, es por tanto con-
25. veniente aminorar con el amino-compuesto es una amina terciaria, utilizando con preferencia un disolvente no-acuoso inerte, por ejemplo x-metiltetrahidrofurano.

Los materiales de cambio de aniones que contienen a la vez grupos de cambio debilmente básicos (por ejemplo

247370



5. $-\text{NH}_2$, $-\text{NHC}_2\text{H}_5$, y $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) y grupos de cambio enérgicamente básicos (tales como $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ y $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$), pueden prepararse por aminación con una mezcla de una amina terciaria y una amina primaria o secundaria, o amoníaco, o preparando primero un material que solo contenga grupos debilmente básicos, y luego cuaternizando una proporción de estos, por ejemplo empleando bromuro o ioduro de metilo o de etilo, o el sulfato dialkílico correspondiente.

10. Al aplicar este invento, el material de cambio de aniones en forma de plancha, se pone en contacto con la solución acuosa en la que se halla presente el uranio, para llevar a cabo la adsorción de este metal. El método a que este invento se refiere adquiere valor especial cuando la solución acuosa no esté clarificada o se halla constituida por una pulpa, o sea, contiene materia sólida sin disolver después de la lixiviación primitiva del mineral; en este caso, las planchas de material de cambio de aniones, se sumergen preferiblemente en la pulpa, para sobresalir por la parte superior de la misma, y las partículas presentes en dicha pulpa se mantienen suspendidas por medio de gas que se hace circular forzosamente en dirección ascendente a través de la pulpa. Este procedimiento puede aplicarse con poca pérdida mecánica (por roce debido a las partículas sólidas de la pulpa) del material de cambio de aniones.

25. Este invento se aclara por los ejemplos siguientes:
EJEMPLO 1.- Este ejemplo aclara la preparación de material de cambio de aniones debilmente básico, en forma de planchas, derivado de cloruro de polivinilo comercial, claro y transparente, y el empleo del material en la recuperación de uranio de una solución acuosa, por cambio de aniones.
- 30.

241370



5. Una plancha de cloruro de polivinilo de 1,27 mm. de espesor, se sumergió durante 5 horas en una solución acuosa que contenía el 81% en peso de hexametileno-diamina, mantenida a una temperatura de 95-100°C. La plancha se retiró a continuación y se lavó con agua para eliminar la amina en exceso. La capacidad de cloruro (o sea la cantidad de nitrógeno combinado presente, en un estado susceptible de adsorber iones cloruro de ácido clorhídrico N acuoso) de la plancha o lámina, se midió a continuación por medios convencionales y se comprobó que era de 0,27 miliequivalentes (meq por cm²).

15. La lámina se trató para convertir los grupos que contenían nitrógeno básico, a la forma de sulfato, y luego se sumergió en una solución diluida de ácido sulfúrico (pH 1,8) agitada con aire y que contenía uranio equivalente a 1 g. de U₃O₈ por litro, y 20 g. por litro de sulfato sódico. Al cabo de una hora se retiró la lámina, se lavó con agua y se analizó para determinar la adsorción de uranio, que se comprobó era equivalente a 1,26 mg. de U₃O₈ por cm².

20. EJEMPLO 2. - Este ejemplo aclara la preparación y uso, en la recuperación de uranio, de un material de cambio de aniones, en forma de lámina, que contiene, a la vez, grupos debilmente básicos y enérgicamente básicos en las posiciones de cambio de aniones.

25. Una lámina de cloruro de polivinilo comercial, claro y transparente, de 0,15 milímetros de espesor, se introdujo en una solución acuosa que contenía 81% en peso de hexametileno-diamina, mantenida a una temperatura de 95-100°C. durante 3 horas.

30. La lámina se separó a continuación de la solución

247370



- de la amina, se lavó con agua y luego se sacudió primero con solución N acuosa de NaOH durante media hora, para asegurar que los grupos en las posiciones de cambio estaban en forma de base libre, y luego durante 2 horas con una solución metanólica que contenía 33% en volumen de sulfato de dimetilo,
5. para cuaternizar una proporción de los grupos amino introducidos en el cloruro de polivinilo, por reacción con la amina. Al retirarse de esa solución, la lámina se sacudió con solución N acuosa de hidróxido sódico durante media hora. La
10. capacidad de coruro del producto se midió y se comprobó que era de 0,037 meq. por cm^2 . La relación de grupos energicamente básicos a los grupos básicos totales de cambio, (o sea débiles mas energicos) se midió por medios convencionales y se comprobó que era de 0,42 : 1.
15. La adsorción de uranio de la lámina se midió siguiendo exactamente el procedimiento del ejemplo 1 y se comprobó que era equivalente a 1,18 mg. de U_3O_8 por cm^2 .

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 13 de marzo de 1.958, nº 8.062
25. acogiéndose, por tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDI-
30. MIENTO DE RECUPERACION DEL URANIO DE SOLUCIONES ACUOSAS POR ADSORCION EN UN MATERIAL DE CAMBIO DE ANIONES" caracterizán-

2473709



dose por lo siguiente.

5. 1^a.-Procedimiento de recuperación del uranio de so-
luciones acuosas por adsorción en un material de cambio de
aniones, caracterizado porque el material de cambio de anio-
nes se emplea en forma de lámina y se deriva de un polímero
de cloruro de vinilo por sustitución de los átomos de cloro
combinados en el mismo, con grupos que contengan nitrógeno
básico.
10. 2^a.-Procedimiento, etc. según lo especificado en
la reivindicación 1^a, caracterizado porque el material de
cambio de aniones se deriva del mismo cloruro de polivinilo.
15. 3^a.-Procedimiento, etc. según lo especificado en
la reivindicación 1^a, o 2^a, caracterizado porque el material
de cambio de aniones se deriva del polímero de cloruro de
vinilo por reacción del mismo con una amina.
20. 4^a.-Procedimiento, etc. según lo especificado en la
reivindicación 3^a, caracterizado porque la amina es alifá-
tica o alicíclica.
25. 5^a.-Procedimiento, etc. según lo especificado en
la reivindicación 4^a, caracterizado porque la amina es una
poliamina.
30. 6^a.- Procedimiento, etc. según lo especificado en
cualquiera de las reivindicaciones 3^a á 6^a, caracterizado
porque el material de cambio de aniones se obtiene por ami-
nación del polímero de cloruro de vinilo en forma de lámina.
30. 7^a.-Procedimiento, etc. según lo especificado en
cualquiera de las reivindicaciones 1^a á 6^a, caracterizado
porque el material de cambio de aniones empleado, contiene
a la vez, grupos debilmente básicos y anérgicamente básicos
en las posiciones de cambio de aniones.



247370

8ª.-Procedimiento, etc. según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse a la recuperación de uranio de una pulpa acuosa.

9ª.-Procedimiento, etc. Según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado porque las láminas de material de cambio de aniones se introducen en la pulpa de modo que sobresalgan en la parte superior de la migma y las partículas sólidas de la pulpa se mantienen suspendidas por gas que se obliga a circular en dirección ascendente a través de la pulpa.

10ª.-Procedimiento, etc. según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse a la recuperación de uranio de una solución acuosa de sulfato de uranilo.

11ª.-Procedimiento de recuperación del uranio de soluciones acuosas por adsorción en un material de cambio de aniones; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 FEB. 1959.

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO