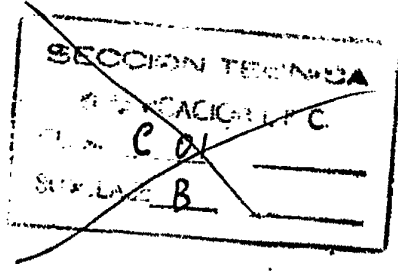


Cl. 4 C. 016 S6/00 // C. 02F1/42

370600

PATENTE DE INVENCION



19 AGO.



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de arseniato acido de torio.

.=.=.=.=.=.=.=..

Solicitante: COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIE NUCLEARE Y CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE; entidades italianas, residentes en Viale Regina Margnerita 125, Roma, Italia, y el 2º en Piazzale delle Scienze, Roma, Italia.

.=.=.=.=.=.=.=..

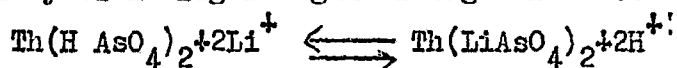
La presente invenci3n se relaciona con un procedimiento de preparaci3n del arseniato 3cido de torio y con su utilizaci3n en los procesos de purificaci3n y concentraci3n del i3n litio a partir de las

5. soluciones que lo contienen.

19 AGO.



El arseniato de torio es un nuevo cambiador inorgánico de iones que, contrariamente a todos los otros cambiadores hasta ahora conocidos, puede cambiar sólo el ión litio. Tan singular propiedad hay que relacionarla con su estructura cristalina particularmente compacta. Sólo los iones litio, dadas sus pequeñas dimensiones, pueden, en efecto, penetrar en el interior de tal estructura sustituyendo los iones hidrógeno originalmente presentes en el cambiador, mientras que todos los otros iones de radio iónico mayor permanecen fuera y pueden ser fijados sólo en superficie. El arseniato de torio se comporta por consiguiente como un tamiz iónico muy estrecho. El proceso de cambio iónico es reversible y tiene lugar según el siguiente mecanismo:



En ambiente alcalino (pH superior a 9,5, el arseniato de torio es completamente convertido en forma lítica. En ambiente ácido, el arseniato de torio en forma lítica es completamente regenerado en la forma hidrógeno original y el litio se concentra en la solución acida. En la tabla I se indican algunos valores de su capacidad de cambio para el ion litio a los diversos valores de pH de las soluciones. El arseniato de torio es bastante estable a la hidrólisis, es decir, no pierde apreciablemente iones arseniato a valores de pH inferiores a 12.

Objeto de la presente invención es por consiguiente el de la preparación del arseniato ácido de torio y de su utilización, ya sea para la separación del litio de otros iones inorgánicos, o bien para la concentración del ión litio a partir de las soluciones diluídas.

El material puede obtenerse poniendo en ebullición

19 AGO.



- durante un tiempo suficientemente largo, o disponiendo en un autoclave a temperaturas superiores a 100°C , una solución que contenga ácido arsénico y una sal de torio. Los mejores resultados se obtienen con concentraciones 2-4 M de ácido arsénico y 0,1-1M de una sal de torio y cuidando además de que la relación molaridad del ácido arsénico/ molaridad de la sal de torio esté comprendida entre 2 y 20.
- 5.

- Los detalles de la preparación del arseniato de torio según la invención se ilustrarán mejor con referencia a los siguientes ejemplos, cuya finalidad es ilustrativa y no limitativa.
- 10.

EJEMPLO 1

En este ejemplo se ilustra un método de preparación de arseniato ácido de torio particularmente sencillo.

15. Se mezcla una solución de nitrato de torio en ácido nítrico 1-2 molar con una solución de ácido arsénico, de manera que la concentración final de la solución resulte de 0,33 molar en nitrato de torio, 3,3 molar en ácido arsénico y 1,2 molar en ácido nítrico. Se pone en ebullición con reflujo tal solución hasta la formación de un precipitado microcristalino que se produce generalmente después de 2 a 5 días del comienzo de la ebullición. La ebullición con reflujo se continua luego hasta que dejan de observarse modificaciones apreciables en los espectros de difracción a los rayos X
20. de muestras retiradas con varios tiempos de ebullición. En el promedio de las pruebas efectuadas, el tiempo de ebullición fué de 200 horas aproximadamente al comienzo de la precipitación. Luego se separó el material de la solución, se lavó con agua destilada hasta un pH de 4 a 5 y finalmente se secó
25. al aire. El producto final se presenta en forma de polvo blan-
- 30.



co.

EJEMPLO II

En este ejemplo, se obtiene el arseniato de torio con un proceso más rápido que el anterior.

- Se dispone en un autoclave mantenido a temperaturas ligeramente superiores a 100°C ($103\text{-}110^{\circ}\text{C}$), una solución idéntica a la preparada en el ejemplo I. Después de un tiempo que varía entre 2 y 10 días, según la temperatura seleccionada, se separa el material formado de la solución. Se procede luego como en el ejemplo I.
5. Si se desea utilizar el arseniato ácido de torio así preparado en los procesos de purificación y concentración de sales de litio, puede procederse como sigue: Se alcaliniza la solución de sales de Li a tratar con cualquier base (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_3 , etc.) La cantidad de base a añadir se calcula teniendo presente que la concentración de los iones OH^- en la solución debe ser por lo menos igual a la de los iones Li^+ .
10. Si en la solución se presentan además iones que forman hidroxilos insolubles, puede producirse la formación de un precipitado. En tal caso, es preciso efectuar la separación de tal precipitado de la solución. Esta solución alcalina se hace pasar luego lentamente a través de una columna cromatográfica que contiene el arseniato ácido de torio. De este modo se obtiene una separación del litio de los otros iones presentes, por cuanto que sólo es fijado el litio por el cambiador. Luego se hace pasar un pequeño volumen de agua destilada, alcalinizada con NaOH a un pH de 9 a 10, para lavar el arseniato de torio en forma lítica de la solución que permanece adherente. Posteriormente, al objeto de eluir el ión litio del cambiador, se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



hace pasar un pequeño volumen de una solución ácida. Se obtiene así la regeneración del arseniato de torio en la forma hidrógeno original, mientras que el ión litio resulta purificado y concentrado en un pequeño volumen de solución. Para poder utilizar el arseniato ácido de torio en un nuevo ciclo, basta lavarlo en una columna con agua destilada. Es evidente que para convertir el arseniato ácido de torio en la forma lítica y para regenerarla en la forma hidrógeno, pueden utilizarse también otras técnicas normalmente en uso en los procesos industriales de cambio iónico (lecho móvil de cambiador, proceso a contracorriente etc.) También puede añadirse directamente el arseniato ácido de torio a la solución a tratar que contiene los iones litio, recuperando luego el arseniato de torio en forma lítica mediante filtración o centrifugación.

5. Para poder utilizar el arseniato ácido de torio en un nuevo ciclo, basta lavarlo en una columna con agua destilada. Es evidente que para convertir el arseniato ácido de torio en la forma lítica y para regenerarla en la forma hidrógeno, pueden utilizarse también otras técnicas normalmente en uso en los procesos industriales de cambio iónico (lecho móvil de cambiador, proceso a contracorriente etc.) También puede añadirse directamente el arseniato ácido de torio a la solución a tratar que contiene los iones litio, recuperando luego el arseniato de torio en forma lítica mediante filtración o centrifugación.
10. A título ilustrativo y no limitativo, se describe un método para la purificación y la concentración del litio a partir de una solución lítica que contiene sodio.
A un litro de solución que contiene 110 mg de litio y 2300 mg de sodio, se añaden 5 g de arseniato de torio, y 0,8 de NaOH, después de 3 días de contacto con la solución, el cambiador se separa de la solución mediante filtración o centrifugación. En tales condiciones, es fijado por el cambiador más del 90% del litio en solución, el ión litio es eluido del cambiador con 50 ml de ácido clorhídrico 0,4 N. El análisis químico de la solución de elución indica como promedios de varias determinaciones los siguientes resultados: litio, 101 mg; sodio, 2 mg. Con el proceso descrito se obtiene por consiguiente la doble finalidad de purificar el ion litio de fuertes concentraciones de sodio y de concentrarlo apreciablemente. Además de esto, el cambiador es regenerado totalmente en su forma hidrógeno original para emplear-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



19 AGO. 1968

se luego de nuevo en ulteriores ciclos.

T A B L A I

Valores de la capacidad de cambio para el ion litio, relacionados con algunos valores de pH de la solución (concentración inicial de Li^+ en la solución: 0,1 meq./ml).

5.

	pH	Li^+ en el cambiador (meq./g)
	9,25	0,28
10.	9,52	1,40
	9,62	2,50
	9,75	3,26
	11,40	3,55

N O T A

15. Describa 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. También se hace constar que
20. el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia con el número 3197A/68 de 20 de agosto de 1968, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita
25. Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ARSENIATO ACIDO DE TORIO, caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la preparación de arseniato ácido de torio, a partir de una solución 2-4 M de ácido arsénico y 0,1-1 M de sal de torio, caracterizado porque la

19 AGO 

relación de molaridad ácido arsénico/molaridad de sales de torio de la solución se fija entre 2 y 20 y la citada solución se pone a la temperatura de ebullición y luego se deja hervir con reflujo hasta obtener la formación del producto.

- 5. 2.- Procedimiento según la reivindicación , caracterizado porque la citada solución se dispone en un autoclave a temperaturas superiores a 100°C, obteniéndose con ello la formación del producto en un tiempo menor que el necesario con el método de ebullición.
- 10. 3.- Procedimiento para la purificación y concentración del ión litio contenido en aguas minerales, en soluciones derivadas de la solubilización de minerales de litio o en cualquier otra solución que contenga tal ión, caracterizado porque el arseniato ácido de torio según la reivindicación 3 se usa como cambiador iónico para el ión litio en un proceso de cambio iónico y luego es recuperado en su forma ácida original.
- 15. 4.- Procedimiento para la preparación del arseniato ácido de torio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20.

Esta Memoria consta de siete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 AGO. 1969

COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIE NUCLEARE y
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. Firm. Lic. A. GARCIA BRAYO

