
Octrooiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7809167**

Nederland

[19] NL

[54] **Werkwijze voor het terugwinnen van uraan uit fosforzuur, dat afkomstig is van een natte behandeling van uraanhoudende fosfaatertsen.**

[51] Int.Cl²: C22B60/02.

[71] Aanvrager: Earth Sciences Inc. te Golden (Col.), Ver. St. v. Am.

[74] Gem.: Drs. J.H. Mommaerts
Octroobureau Lux
Nassau Odijckstraat 38
2596 AJ 's-Gravenhage.

[21] Aanvraag Nr. 7809167.

[22] Ingediend 8 september 1978.

[32] Voorrang vanaf 14 september 1977.

[33] Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

[31] Nummer van de voorrangsaanvraag: 833247.

[23] --

[61] --

[62] --

[43] *Ter inzage gelegd 16 maart 1979.*

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Aanvrager : Earth Sciences Inc., te Golden (Col.) US
Titel : Werkwijze voor het terugwinnen van uraan uit fosfor-
zuur, dat afkomstig is van een natte behandeling van
uraanhoudende fosfaatertsen

De uitvinding heeft betrekking op een verbetering van een werkwijze, die in US 3 835 214 is beschreven. Daaruit blijkt, dat het fosforzuur, dat een nevenprodukt is van een natte bereidingswijze van fosfaatkunstmest uit uraanhoudende fosfaatertsen, 5 voldoende uraan bevat om de terugwinning van het uraan daaruit winstgevend te maken. Het dan verkregen althans nagenoeg uraanrijke fosforzuur kan dan, wanneer het voldoende zuiver is, weer voor de voornoemde bereidingswijze worden gebruikt.

Volgens deze bekende werkwijze worden twee ionenuitwisselingsketens voor het terugwinnen van uraan in de uranylform als 10 ammoniumuranyltricarbonaat toegepast, uit welk carbonaat uraan-oxyde door verhitting kan worden gewonnen. In de eerste keten wordt het uraan in de toegevoerde oplossing tot de uranovorm gereduceerd, en daarna in aanraking gebracht met een voor deze uranovorm selectieve ionenuitwisselaar, die bestaat uit een mengsel van een mono- 15 en een digesubstitueerde fenylester van orthofosforzuur, opgelost in een geschikt oplosmiddel. De beladen ionenuitwisselaar wordt dan met behulp van fosforzuur en een oxydatiemiddel aan een oxydatie-afscheidingsbehandeling onderworpen. In de tweede keten wordt de 20 afscheidingsoplossing, die het uraan in de uranylform bevat, geextraheerd met de ionenuitwisselaar di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur, waaraan een synergetisch middel, nl. trioctylfosfine-oxyde, opgelost in een organisch oplosmiddel, is toegevoegd. De beladen uitwisselaar wordt dan met water gewassen, waarna afscheiding met am- 25 moniumcarbonaat plaatsvindt, waarbij het uraan als ammoniumuranylcarbonaat neerslaat, uit welk carbonaat tenslotte het uraan-oxyde kan worden gewonnen.

Het is gebleken, dat deze bekende werkwijze enige nadelen heeft. De meest geschikte uitwisselaar voor het terugwinnen van het 30 uraan na reductie tot de uranovorm is het voornoemde mengsel van

7809167

mono- en digesubstitueerde fenylesters van orthofosforzuur, waarbij het bekend is, dat de verhouding tussen de beide esters binnen bepaalde grenzen moet worden gehouden. Daarbij is gebleken, dat bij een doorlopend uitgevoerde bewerking van tijd tot tijd meer van de monogesubstitueerde ester wordt verbruikt dan van de digesubstitueerde ester. Voorts is waargenomen, dat, wanneer het uraanvrije fosforzuur opnieuw voor de ertsbehandeling wordt gebruikt, zonder dat de voor de uraanafscheiding gebruikte organische stoffen zijn verwijderd, een aanmerkelijke aantasting van uit rubber bestaande onderdelen, in het bijzonder bekledingen van verdampers, wegens de aanwezigheid van deze organische stoffen optreedt.

Nadat bij de bekende werkwijze het uraan in uranovorm op de eerste uitwisselaar is afgescheiden, wordt het aan een oxydatiebehandeling met behulp van verdampt fosforzuur als afscheidingsmiddel en een oxydatiemiddel zoals natriumthiosulfaat, chloor of natriumchloraat onderworpen. De moeilijkheid met dergelijke oxydatiemiddelen is, dat daardoor onzuiverheden in het stelsel worden ingevoerd, zoals natrium, zwavel en chloor, die onvoldoende kunnen worden verwijderd, zodat het teruggevoerde fosforzuur en ook het verkregen uraanoxijde zijn verontreinigd.

Voorts wordt opgemerkt, dat bij het met water wassen van de uitwisselaar in de tweede trap voor het afscheiden verontreinigen, zoals fosfor, ijzer en vanadium, onvoldoende worden verwijderd. Bij het gebruik van ammoniumcarbonaat voor het afscheiden van het geoxydeerde uraan zal uraan in de afscheidingsoplossing neerslaan, hetgeen tot bevochtiging met het organische oplosmiddel van de verkregen gele koek leidt. Het terugvoeren van het organische oplosmiddel uit de tweede keten zonder regeneratie leidt tot moeilijkheden bij de fase-afscheiding, die een gevolg zijn van emulsievorming met natrium, aluminium en silicium.

De uitvinding beoogt een verbeterde werkwijze te verschaffen, waarbij weer in de eerste keten het uraan tot de uranovorm wordt gereduceerd, met een orthofosforzuur-ionenuitwisselaar wordt verbonden, met fosforzuur en een oxydatiemiddel wordt afgescheiden onder vorming van uraan in de uranylform, waarna in de tweede keten het geoxydeerde uraan wordt teruggewonnen met de ionenuitwisselaar

7809167

di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur, waaraan trioctylfosfine-oxyde is toe-
 gevoegd, waarna de beladen uitwisselaar met water wordt afgewassen, en
 aan een afscheidingsbehandeling met ammoniumcarbonaat wordt onder-
 worpen, terwijl tenslotte het daaruit afgescheiden uraan door fil-
 5 tratie wordt teruggewonnen. De verbetering volgens de uitvinding
 bestaat hierin, dat voor het terugvoeren van het raffinaat alle
 organische stoffen worden afgescheiden en teruggewonnen, dat terug-
 gevoerde aangezuurde afscheidingsoplossing van de natriumcarbonaat-
 behandeling als een wasmiddel voor de beladen uitwisselaar in de
 10 tweede keten voor het afscheiden wordt gebruikt, dat natriumcarbo-
 naat in plaats van ammoniumcarbonaat als afscheidingsmiddel in de
 tweede keten wordt gebruikt, en dat de uitwisselaar in de tweede
 keten met zwavelzuur wordt geregenereerd, alvorens te worden terug-
 gevoerd, teneinde de vorming van emulsies en daaruit voortvloeiende
 15 fasescheidingsmoeilijkheden in de tweede keten te vermijden.

De uitvinding zal in het onderstaande nader worden toege-
 licht aan de hand van een diagram van de verschillende behandelings-
 stappen.

De bij wijze van voorbeeld vermelde uitkomsten werden
 20 verkregen met fosforzuur, dat afkomstig was van de voornoemde natte
 bereidingswijze van fosfaat uit uraanhoudend fosfaaterts, welk fos-
 forzuur bijvoorbeeld de volgende samenstelling had:

	U_3O_8	0,140	g/l
	emk	-260	mV
25	totaal Fe	4,1	g/l
	Fe^{2+}	0,47	g/l
	H_3PO_4	39,1	%
	soortelijk massa	1,3085	

Extractie in de eerste keten

30 De extractie van uraan met mono- en digesubstitueerde
 esters van orthofosforzuur geschiedde op de in US 3 835 214 beschre-
 ven wijze. De uitgangsvloeistof werd met ijzer ingesteld op een
 emk van -210 mV om het uraan tot de uranovorm te reduceren. In elk
 geval dient de emk meer reducerend dan ongeveer -250 mV te zijn.
 35 Vervolgens werd 0,32 mol/l orthofosforzuur, opgelost in kerosine,
 toegevoegd. Er werden vier tegenstroom-extractietrappen gebruikt.

7809167

Daarbij kon voortdurend een U_3O_8 -extractie van meer dan 90 % worden verkregen. Uit de onderstaande tabel volgen de verkregen uitkomsten.

Tabel A.

Cel no.	Extractieketen (na 225 h werking)		U_3O_8 -extractie (%)
	U_3O_8 (g/l) Waterig	Organisch	
E-1	0,047	0,80	63,9
E-2	0,024	0,29	81,5
E-3	0,009	0,15	93,0
E-4	0,009	0,15	93,0
toevoer	0,130	-	-

Verwijdering van organische stoffen uit het raffinaat van de eerste trap

15 Er werd gevonden, dat ongeveer 1,2 kg organische stoffen op elke 1000 l raffinaat verloren ging. Het fosforzuurraffinaat van de eerste ionenuitwisselingsketen wordt op de gebruikelijke wijze naar de verdampers van de restbehandelingsinrichting gevoerd om van 29 % P_2O_5 tot 45 % P_2O_5 te worden verdicht. Daar deze verdampers met rubber zijn bekleed, moet ervoor worden gezorgd, dat uit 20 het raffinaat organische oplosmiddelen worden verwijderd, teneinde aantasting van de rubber te voorkomen.

Er werd een werkwijze voor het vaststellen van organische stoffen in het raffinaat ontwikkeld, waarbij de absolute concentratie daarvan in raffinaatmonsters werd bepaald door bepaling van 25 de totale hoeveelheid organische koolstof. De aanwezigheid van organische stoffen werd voorts gevolgd door meting van de oppervlakspanning, met bevestiging door infraroodspectroscopie. Meervoudige onafhankelijke metingen toonden aan, dat de verwijdering van organische stoffen en de terugwinning daarvan volgens de uitvinding 30 doeltreffend plaatsvond.

Er werd gevonden, dat de organische stoffen althans nage-
noeg geheel kunnen worden verwijderd door gezamenlijk gebruik van een
gangbare opdrijfbewerking en harsabsorptie. Op deze wijze kunnen
35 alle ingevoerde organische stoffen uit het fosforzuur worden ver-

7809167

wijderd, alvorens het naar de ertsbehandelingsinrichting wordt teruggezonden.

Opdrijfproeven werden uitgevoerd in een gebruikelijke opdrijfcel. Hieruit bleek, dat een opdrijftijd van ongeveer 20 min
5 nodig was om het grootste gedeelte van de meegesleepte organische stoffen uit het ruwe raffinaat te verwijderen. De bepaling van de totale hoeveelheid organische koolstof en meting van de oppervlaks-
spanning toonden aan, dat een bijkomende nabehandeling vereist was om de overblijvende organische stoffen te verwijderen. Daarbij werd
10 gebruik gemaakt van een hydrofoob polystyreen, dat onder de naam "Amberlite XAD-4" (Rohm & Haas) in de handel verkrijgbaar is.

Om te onderzoeken, hoe het voornoemde absorberens in staat is om opgeloste en meegesleepte organische stoffen uit het raffinaat te verwijderen, werd een kolom gevuld met gehydrateerde polystyreen-
15 korrels van de voornoemde soort. Na voorbehandeling ervan met methanol, en terugspoelen en op grootte sorteren met gedemineraliseerd water, werd de absorptiebehandeling begonnen. Als toevoer werd de onderstroom van de flotatiebewerking gebruikt. De absorptiebewerking werd uitgevoerd met een neerwaartse stroomsnelheid van ongeveer 7
20 kolominhouden/h. De eerste absorptiebehandeling werd voortgezet, totdat het polystyreen nagenoeg geheel met de organische stoffen was verzadigd. Ongeveer 1217 kolominhouden van het raffinaat werden in de eerste absorptiebehandeling door de kolom gevoerd. Uit een
bepaling van de totale hoeveelheid organische koolstof in de van
25 de kolom afkomstige vloeistof volgde, dat nagenoeg alle organische stoffen gedurende de eerste 400 kolominhouden uit het raffinaat waren verwijderd. Dit werd bevestigd door meting van de oppervlaks-
spanning van deze vloeistof, en door infraroodspectroskopie. Het was een verrassing, dat dit absorberens in staat was deze organische
30 stoffen uit de sterk zure oplossing te verwijderen.

De geabsorbeerde organische stoffen werden van de korrels afgewassen met ongeveer 3.5 bedinhouden methanol. De methanol werd vervolgens met gedemineraliseerd water gewassen, waarna de korrels voor de volgende absorptiebehandeling weer werden gesorteerd. Zes
35 bijkomende absorptie-was-behandelingen werden met hetzelfde kunststofmonster uitgevoerd. Ongeveer 4956 kolominhouden raffinaat werden

7809167

daarbij behandeld. Daarbij bleek geen achteruitgang van het verwijderingsvermogen op te treden.

De uit de kunststofkorrels uitgewassen organische stoffen konden worden teruggewonnen door de wasmethanol te verdampen, waarna deze stoffen weer opnieuw voor extractiedoeleinden konden worden gebruikt.

Er bleek geen verlies aan monoalkyl- of dialkylbestanddeel van het orthofosforzuur op te treden, wanneer de organische stoffen uit de raffinaatoverloop en uit de absorptiekolom naar de extractieketen werden teruggevoerd.

Gebruik van waterstofperoxyde als oxydatiemiddel

Zoals reeds boven werd vermeld, heeft het gebruik van oxydatiemiddelen zoals natriumthiosulfaat, natriumchloraat en chloor wegens het invoeren van verontreinigingen in het stelsel bezwaren. Wel kunnen ozon en zuurstof worden gebruikt, doch zuurstofgas is weinig doeltreffend, terwijl ozon met de organische stoffen reageert. Deze bezwaren worden niet ondervonden, wanneer waterstofperoxyde als oxydatiemiddel wordt gebruikt. Andere voordelen daarvan zijn, dat het geen neerslag met andere reactiebestanddelen in de verdampte afscheidingsoplossing vormt, hetgeen wel het geval is met natriumverbindingen, terwijl voorts geen hinderlijke gassen ontstaan, zoals bij het gebruik van chloor.

Het organische oplosmiddel van de extractiestap wordt behandeld met geconcentreerd fosforzuur, dat voldoende hoeveelheden waterstofperoxyde bevat om het uraan te oxyderen en de overdracht tot stand te brengen. Voor het toevoegen van waterstofperoxyde werd als richtsnoer gebruikt, dat in het concentraat een emk van ongeveer -500..-800 mV wordt verkregen. Aan het einde van de afscheidingsbehandeling wordt geen oxydatiemiddel meer toegevoegd, teneinde het terugvoeren van het oxydatiemiddel naar de eerste extractieketen te vermijden. Daarbij wordt ongeveer 9 mol/l fosforzuur gebruikt, terwijl 10 mol/l de voorkeur verdient, hoewel zwakkere zuuroplossingen kunnen worden gebruikt.

Afscheidingsproeven met waterstofperoxyde werden uitgevoerd om de invloed van het waterstofperoxyde op het afscheidings-effect aan te tonen. Tabel B toont uitkomsten van dergelijke proeven,

7809167

verkregen door het uitschudden van afscheidingsoplossingen met verschillende verhoudingen tussen de organische en waterige bestanddelen.

Tabel B

Proef nr.	Org./ wat.	H ₂ O ₂ (30 %) (ml/l)	emk (mV)	Afgesch. U ₃ O ₈ (%)	
5	1	7,5	8	-590	74
	2	5	7	-600	74
	3	3	5	-720	78
	4	1	4	-740	93
10	5	0,5	4	-740	96
	6	0,1	4	-780	98

Hieruit volgt, dat het afscheidingseffekt 74..98 % bedroeg, zodat waterstofperoxyde een doeltreffend oxydatiemiddel voor het afscheiden van uraanoxyde is.

15 Om verder het afscheidingseffekt van fosforzuur met waterstofperoxyde aan te tonen, worden in tabel C meetuitkomsten uit de beide ketens opgegeven.

Tabel C

Trap nr.	Waterige fase U ₃ O ₈ (g/l)	Organische fase U ₃ O ₈ (g/l)	Berekend effect		
			U ₃ O ₈ ⁻ extr. (%)	U ₃ O ₈ ⁻ afsch. (%)	
20	extr. 1	0,094	1,08	83,2	--
	extr. 2	0,045	--	91,9	--
	extr. 3	0,015	--	97,3	--
25	extr. 4	0,035	--	93,7	--
	afsch. 1	--	0,35	--	67,6
	afsch. 2	--	0,23	--	78,7
	afsch. 3	--	0,10	--	90,7
	toegev. waterige opl. }	0,56	--	--	--

30 Extractie in de tweede keten

Het geoxydeerde uraan in de fosforzuuroplossing werd extraheerd met 0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur in de waterstofvorm, waaraan een synergetisch middel was toegevoegd, welk mengsel in een alifatisch oplosmiddel (bijvoorbeeld "Amsco 460") was

7809167

opgelost.

Er werden proeven uitgevoerd, om de invloed van de sterkte van het H_3PO_4 op het extractie-effekt aan te tonen, waarvan de uitkomsten in tabel D zijn opgegeven.

5

Tabel D

Geëxtraheerd U_3O_8 (%) met verschillende hoeveelheden H_3PO_4 .

Org./wt.	Proef 1 6 mol/l	Proef 2 5 mol/l	Proef 3 4 mol/l	
10	10	84,62	98,07	98,37
	5	75,38	95,79	96,52
	3	63,85	92,86	95,76
	2	53,08	87,14	91,30
	1	30,76	68,57	85,87
15	0,5	22,69	42,86	54,35
	0,25	13,46	22,29	29,89
	0,10	5,86	9,29	11,96
	toevoer U_3O_8 (g/l)	13,00	14,00	-9,2

20

De uitkomsten uit deze tabel tonen aan, dat bij gebruik van 6 mol/l H_3PO_4 , zoals bij de bekende werkwijze werd aanbevolen, tot een minder doeltreffende afscheiding van U_3O_8 leidt. De extractie met 4 mol/l H_3PO_4 bleek doeltreffender te zijn.

25 Synergistische samenstellingen van di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met trioctylfosfine-oxyde, dibutylbutylfosfonaat en tributylfosfaat werden onderzocht. Tabel E toont uitkomsten van schudproeven met verschillende synergistische samenstellingen. Bepaalde hoeveelheden van 4 mol/l H_3PO_4 voor het behandelen van ongeveer 7,2 g/l U_3O_8 werden in aanraking gebracht met bepaalde hoeveelheden

30 van mengsels van 0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met resp. 0,075 mol/l trioctylfosfine-oxyde, 0,05 mol/l dibutyl-butylfosfonaat, 0,1 mol/l dibutyl-butylfosfonaat, en 0,1 mol/l dibutylfosfaat.

De eerstgenoemde samenstelling bleek de beste extractie-uitkomsten te geven. Hiertoe kan naar de onderstaande tabel E worden verwezen.

35

7809167

Tabel E

Uraan-extractie met synergistische samenstellingen

Monster	nr.	Samenstelling	Org./ wat.	U ₃ O ₈ -concentratie		Geëxtr. U ₃ O ₈ (%)
				waterig	organisch	
				(g/l)	(g/l)	
5	1	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,075 mol/l trioctylfosfine-oxyde	5	0,17		(98)
	2	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,075 mol/l trioctylfosfine-oxyde	2	0,46		(94)
10	3	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,075 mol/l trioctylfosfine-oxyde	1	1,2	5,7	83
	4	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,075 mol/l trioctylfosfine-oxyde	0,5	2,3	8,5	65
15	5	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,075 mol/l trioctylfosfine-oxyde	0,2	4,4	11,4	34
20	6	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,05 mol/l dibutylbutylfosfonaat	5	0,99		(86)
	7	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,05 mol/l dibutylbutylfosfonaat	2	2,2		(70)
25	8	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,05 mol/l dibutylbutylfosfonaat	1	3,3	3,5	51
	9	0,3 mol/l di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met 0,05 mol/l dibutylbutylfosfonaat	0,5	4,4	4,1	32
30	10	0,3 mol/l di-(2-ethyl-	0,2	5,4		(26)

7809167

Monster nr.	Samenstelling	Org./ wat.	U ₃ O ₈ -concentratie		Geëxtr. U ₃ O ₈ (%)
			waterig (g/l)	organisch (g/l)	
5	11 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l dibutyl- butylfosfonaat	5	0,62	1,2	91
	12 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l dibutyl- butylfosfonaat	2	1,5		(79)
10	13 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l dibutyl- butylfosfonaat	1	2,9		(60)
	14 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l dibutyl- butylfosfonaat	0,5	4,05		(44)
15	15 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l dibutyl- butylfosfonaat	0,2	5,4		(26)
20	16 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l tributyl- fosfaat	5	1,6		(78)
	17 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l tributyl- fosfaat	2	2,7		(63)
25	18 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l tributyl- fosfaat	1	4,3		(41)
	19 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l tributyl- fosfaat	0,5	5,2		(28)
30	20 0,3 mol/l di-(2-ethyl- hexyl)-fosforzuur met 0,1 mol/l tributyl- fosfaat	0,2	5,9		(19)

7809167

Wassen in de tweede keten

Voor het afscheiden van het geoxydeerde uraan, dat op de ionenuitwisselaar is gehecht, worden de uitwisselaar en het oplosmiddel gewassen voor het verwijderen van onzuiverheden zoals fosfor, ijzer en dergelijke. Het bij de bekende werkwijzen gebruikte water bleek ongeschikt te zijn om metaalozuiverheden te verwijderen, die, wanneer deze niet zouden worden verwijderd, in het uiteindelijk gewonnen uraanoxijde terecht zouden komen. Zoals uit het bijgevoegde diagram blijkt, wordt het geoxydeerde uraan op de gewassen uitwisselaar met natriumcarbonaat afgescheiden, waarna de afscheidingsoplossing met zwavelzuur wordt aangezuurd om al het carbonaat te verwijderen. Een deel van deze oplossing wordt weer teruggevoerd om fosfor en dergelijke verontreinigingen uit te wassen, voordat het uraan met het natriumcarbonaat wordt behandeld.

Om de doeltreffendheid van het aangezuurde afscheidingsconcentraat als wasmiddel na te gaan, werden vergelijkende proeven met verschillende wasmiddelen uitgevoerd, waarvan de uitkomsten in tabel F zijn aangegeven.

Tabel F

Proef nr.	Metalen in organische fase					
	H_3PO_4 (g/l)		Fe (g/l)		U_3O_8 (g/l)	
	beladen wasopl.	gewassen org.opl.	beladen wasopl.	gewassen org.opl.	beladen wasopl.	gewassen org.opl.
1 water	1,0	0,38	--	0,014	9,26	9,12
2 1 N H_2SO_4	1,0	0,25	0,018	0,017	9,4	9,3
3 aangezuurd afsch.con- centraat	0,8	0,05	0,048	0,041	9,0	19,4
4 idem	0,8	0,06	0,045	0,044	9,3	19,0

De proeven 3 en 4 tonen aan, dat het aangezuurde afscheidingsconcentraat doeltreffend kan worden gebruikt om de hoeveelheid fosforzuur in het beladen organische oplosmiddel te verminderen. In proef 3 werd het fosfaat van 0,8 tot 0,05 g/l, en in proef 4 tot 0,06 g/l verminderd. Deze uitkomsten zijn veel beter dan die met andere wasoplossingen.

Het gebruik van de aangezuurde afscheidingsoplossing levert,

7809167

behalve een eenvoudige wasbehandeling voor het verwijderen van meegesleepte onzuiverheden, een grote uraanconcentratie, die voldoende is om de ionenuitwisselaar met betrekking tot het uraan te verzadigen. Daardoor worden andere metaalonzuiverheden verdrongen, en wordt een bijkomende zuivering verkregen. Deze bijzondere affiniteit van de uitwisselaar voor het uraan heeft dus tot gevolg, dat het uraan de andere onzuiverheden verdringt. Uit tabel F blijkt, dat de verhouding tussen uraan en ijzer in de beladen organische oplossing 197 is, tegen 451 in de gewassen oplossing.

10 Afscheiding in de tweede keten

Het gebruikte afscheidingsmiddel is natriumcarbonaat, in plaats van het gebruikelijke ammoniumcarbonaat. Het voordeel daarvan is, dat de natriumcarbonaatoplossing een volledig oplosbaar afscheidingsconcentraat met een aanmerkelijk grotere uraanconcentratie levert. Dit concentraat kan dan in een uitwendig stelsel worden behandeld voor het doen neerslaan van het uraan, waarna het filtraat weer kan worden teruggevoerd. Het gebruik van natriumcarbonaat vormt een oplossing voor de moeilijkheid van bevochtiging met het organische oplosmiddel van de verkregen gele koek, die optreedt, wanneer ammoniumcarbonaat wordt gebruikt. Het natriumcarbonaat houdt de oplossing op een grote uiteindelijke pH, zodat alle mogelijke neerslagen in het concentraat oplosbaar blijven, en een ophoping van vaste stoffen in de afscheidingsketen wordt verhinderd.

Er werden proeven uitgevoerd, waaruit de doeltreffendheid van natriumcarbonaat als afscheidingsmiddel bleek. De natriumcarbonaatoplossing bevatte 150 g/l Na_2CO_3 . Er werd een gebruikelijke afscheidingsbewerking toegepast. De uitkomsten zijn in tabel G weergegeven.

Tabel G

Proef nr.	Gewassen org.opl. U_3O_8 (g/l)	Org./wat.	U_3O_8 in concentraat (g/l)	Afgesch. org.opl. (g/l) U_3O_8
1	20,0	2,0	51,4	0,04
2	19,4	2,0	48,2	0,03
3	19,0	2,0	48,4	0,05

7809167

Het doel van ongeveer 50 g/l U_3O_8 in het concentraat werd dus bereikt. De grote pH-waarde (8 of meer) in het concentraat verhinderde elke vaste-stofophoping in de mengers en neerslagvaten. Dit is uiteraard een groot voordeel van natriumcarbonaat als afscheidingsmiddel in vergelijking met ammoniumcarbonaat.

Er werd voorts gevonden, dat de aanrakingstijd met natriumcarbonaat en de concentratie van de oplossing belangrijke veranderlijken waren. De uitkomsten met natriumcarbonaatoplossingen van 75 resp. 100 g/l volgen uit de onderstaande tabel H.

10

Tabel H.

	75 g/l Na_2CO_3 (O/W = 3)		100 g/l Na_2CO_3 (O/W = 2)		
	Org.opl. U_3O_8 (g/l)	afgesch. U_3O_8 (%)	Org.opl. U_3O_8 (g/l)	afgesch. U_3O_8 (%)	
15					
	Totale aanrakingsduur (min)				
	1	2,78	67,7	0,28	96,9
	2	2,36	72,6	0,28	96,9
	3	1,86	78,4	0,28	96,9
	4	1,42	83,5	0,28	96,9
20	5	1,00	88,4	0,28	96,9
	Toevoer (g/l)	8,60	--	9,00	--

Hieruit volgt, dat met de eerstgenoemde Na_2CO_3 -oplossing een aanrakingsduur van tenminste 5 min nodig is, terwijl bij de tweede oplossing al een doeltreffende afscheiding na 1 min wordt bereikt.

25 Regeneratie van de ionenuitwisselaar

Het is gebleken, dat het terugvoeren van de ionenuitwisselaar zonder verdere behandeling tot ernstige moeilijkheden in de fasescheiding in de tweede keten leidde. Een eerste proef werd zonder behandeling van de uitwisselaar uitgevoerd, waarbij bleek, dat een aanmerkelijke emulsie-opzameling in de extractie-afdeling gedurende de eerste twee h optrad. Onderzoek van de toegevoerde vloeistof en van het raffinaat toonde aan, dat tijdens de extractie een silica-hydrolyse, overeenkomend met ongeveer 5,5 g/l siliciumdioxide, had plaatsgevonden. Dit werd veroorzaakt door de alkaliniteit van de afgescheiden uitwisselaar.

7809167

Emulsievorming in de extractieketen trad op, zodra een overmaat natrium met de tweede uitwisselaar werd ingevoerd, waarbij natrium van de natriumcarbonaatafscheiding met het organische oplosmiddel, dat de uitwisselaar draagt, kan worden meegesleept. Dit vraagstuk bleek te kunnen worden opgelost door een zuurregeneratie op de organische oplossing uit te voeren, en wel met verdund zwavelzuur, waarbij de natriumovermaat werd verwijderd, en de uitwisselaar van de natrium- in de zuurvorm werd omgezet. De emulsievorming in de tweede keten werd daardoor voorkomen.

10 Samenvatting van de werking van de tweede keten.

Ter verduidelijking van de werking van de tweede keten worden in tabel J daartoe van belang zijnde gegevens vermeld.

Tabel J

Extractieketen (O/W = 1).

Trap nr.	<u>U₃O₈ (g/l)</u>		<u>U₃O₈- extr. (%)</u>
	<u>raff.</u>	<u>Org.</u>	
15 extr. 1	3,20	9,00	64,8
extr. 2	1,10	3,10	87,9
extr. 3	0,25	1,00	97,2
20 extr. 4	0,13	0,15	98,3
waterige toevoer	9,1	--	--

Wasketen (O/W = 3)

(49,7 g/l U₃O₈ in wasoplossing, pH = 1,8)

Trap nr.	<u>Waterige fase</u>		<u>Organische fase</u>	
	<u>H₃PO₄ (g/l)</u>	<u>U₃O₈ (g/l)</u>	<u>H₃PO₄ (g/l)</u>	<u>U₃O₈ (g/l)</u>
25 1	3,77	0,005	--	9,16
2	0,12	0,019	--	11,4
3	0,02	0,27	0,08	19,4
30 beladen org.opl.	--	--	0,80	9,0

7809167

Afscheidingsketen (O/W = 2..2,08)

Trap nr.	<u>Waterige fase</u>	<u>Organische fase</u>	evenw. (pH)	U_3O_8 afgesch. (%)	
	U_3O_8 (g/l)	U_3O_8 (g/l)			
5	1	48,2	1,10	9,3	94,3
	2	10,0	0,25	10,2	98,7
	3	3,4	0,03	10,7	99,8
	beladen org.opl.	--	19,4	--	--

10 Voorbehandelingsketen (O/W = 1,5)

Trap nr.	<u>Waterige fase</u>	
	U_3O_8 (g/l)	H_2SO_4 (g/l)
1	0,004	16,0

15 Neerslag en verhitting van de gele koek

Een monster van de afscheidingsoplossing werd behandeld voor het terugwinnen van uraanoxijde. Daarbij werd de oplossing ge-neutraliseerd tot een pH van ongeveer 6,5 met H_2SO_4 , terwijl ijzer, vanadium en dergelijke werden uitgefilterd. Het filtraat werd aan-gezuurd met zwavelzuur tot een pH van 1,85 om het verwijderen van kooldioxyde te vergemakkelijken. De gele koek werd neergeslagen door een verandering van de pH tot ongeveer 7,5..8,0 met water vrije ammoniak. De samenstelling van de gele koek volgt uit tabel K.

Tabel K.

	<u>Produkt 1</u> (1,0 l opl. ge- filterd bij pH 6,5)	<u>Produkt 2</u> (1,0 l opl. niet- gefilterd)
droge gele koek (g)	54,4	55,5
droge rest bij pH 6,5 (g)	1,1	
samenstelling (%)		
30 U_3O_8	85,6	84,7
Na	4,8	4,9
Fe	0,012	0,25
PO_4	0,06	0,24
35 V_2O_5	0,06	0,08

7809167

Het gehalte onzuiverheden in de gele koek bleef binnen de toelaatbare grenzen.

De door het neerslaan van uraan verkregen brij werd naar een indikker gezonden voor een eerste scheiding tussen vaste stof
 5 en vloeistof. De uitstromende vloeistof kan na toevoeging van natriumcarbonaat weer naar de afscheidingsketen worden teruggezonden. De ingedikte gele koek wordt verder verdicht en gewassen in een centrifuge, en tenslotte verhit om uiteindelijk uraanoxijde te verkrijgen.

10 Voor de afscheiding in de eerste keten met fosforzuur bevat de oplossing bij voorkeur ongeveer 39..55 % fosforzuur, waarbij de behandelingsduur bij voorkeur ongeveer 0,5..5 min bedraagt, terwijl de verhouding tussen organische en waterige fase bij voorkeur 0,1..20 bedraagt. Waterstofperoxyde wordt in een hoeveelheid
 15 van bij voorkeur 0,4..3,4 g/l, betrokken op de toegevoerde organische oplossing, toegevoegd.

Voor de afscheiding in de tweede keten met natriumcarbonaat wordt bij voorkeur ongeveer 50..200 g/l natriumcarbonaat gebruikt, waarbij de behandelingsduur bij voorkeur 0,5..5 min bedraagt, en de verhouding tussen organische en waterige fase ongeveer 0,5..10 is. Daarbij wordt het gehalte van ongeveer 0,5..3 en
 20 bij voorkeur van 1 mol/l gebruikt. De aangezuurde oplossing voor het uitwassen moet een pH van ongeveer 1..2 bezitten.

Andere minerale zuren dan zwavelzuur, bijvoorbeeld chloor-
 25 waterstof- en salpeterzuur, kunnen eveneens worden gebruikt om de met natrium beladen ionenuitwisselaar te regenereren, nadat het uraan daarvan is verwijderd. Andere alkalimetaalcarbonaten, die voor het afscheiden in de tweede keten geschikt zijn, zijn kalium- en lithiumcarbonaat. Een voorkeurswaarde van de evenwichts-pH is
 30 8..10.

Samenvatting

Uit de voornoemde voorbeelden volgt, dat de extractie in de eerste keten tot een extractie van meer dan 90 % U_3O_8 leidt, en dat waterstofperoxyde een doeltreffend oxydatiemiddel is. Voorts
 35 blijkt, dat in de tweede keten ongeveer 98 % uraanoxijde uit de op-

7809167

lossing van de eerste keten kan worden verwijderd, wanneer deze wordt verdund tot ongeveer 4 mol/l fosforzuur. Ongeveer 99 % uraan-oxide kan dan uit de natriumcarbonaatoplossing worden teruggewonnen.

5 Uit deze uitkomsten blijkt verder, dat nagenoeg alle ge-
bruikte organische stoffen kunnen worden verwijderd en teruggewonnen
uit het raffinaat van de eerste keten, voordat dit naar de erts-
behandelingsinrichting wordt teruggevoerd. Door het terugvoeren van
de organische stoffen naar de eerste extractieketen kan voorts de
vereiste verhouding tussen mono- en digesubstitueerde fenylester
10 worden gehandhaafd. Verder blijkt natriumcarbonaat een geschikt af-
scheidingsmiddel voor de tweede keten te zijn, terwijl de aange-
zuurde natriumcarbonaatoplossing een doeltreffend wasmiddel is voor
de wasbehandeling in de tweede keten. Tenslotte kan de uitwisselaar
van de tweede keten worden geregenereerd met verdund zwavelzuur, al-
15 vorens terugvoer plaatsvindt, teneinde de vorming van emulsies te-
gen te gaan.

7809167

Conclusies

1. Werkwijze voor het terugwinnen van uraan uit fosforzuur, dat afkomstig is van een behandeling van uraanhoudende fosfaatertsen, waarbij het uraan tot de uranovorm wordt gereduceerd, een eerste ionenuitwisseling wordt uitgevoerd met een uitwisselaar, die mono- en digesubstitueerde fenylesters van orthofosforzuur bevat, opgelost in een inert organisch oplosmiddel, teneinde het gereduceerde uraan naar een eerste organische fase over te brengen, waarbij een raffinaat overblijft, welk uraan dan van de eerste organische fase wordt afgescheiden met behulp van een fosforzuuroplossing, die een voldoende hoeveelheid oxydatiemiddel bevat om het uraan tot de uranylform om te zetten, waarna een tweede ionenuitwisseling wordt uitgevoerd met een uitwisselaar, die bestaat uit di-(2-ethylhexyl)-fosforzuur met een synergistisch middel, opgelost in een inert organisch oplosmiddel, teneinde het uranylvormige uraan naar een tweede organische fase over te brengen, welke fase vervolgens wordt gewassen, waarna het uraan van de tweede organische fase wordt afgescheiden om een uraanneerslag te verkrijgen, dat wordt verhit om de neerslag in uraanoxyde om te zetten, met het kenmerk, dat het uraan van de tweede organische fase wordt afgescheiden door middel van een alkalimetaalcarbonaatoplossing, en dat de verkregen afscheidingsoplossing wordt aangezuurd voor het doen neerslaan van ijzer, vanadium en dergelijke onzuiverheden, waarna ammoniak aan de gezuiverde zure oplossing wordt toegevoegd om het uraan te doen neerslaan.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat tenminste een deel van de aangezuurde afscheidingsoplossing voor het wassen wordt gebruikt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de alkalimetaalcarbonaatoplossing een evenwichts-pH van 8..10 bezit.

4. Werkwijze volgens een van de conclusies 1..3, met het kenmerk, dat de ionenuitwisselaar, na het verwijderen van het uraan uit de tweede organische fase achterblijft, van de alkalimetaalvorm in de waterstofvorm wordt omgezet met behulp van een

7809167

mineraal zuur zoals zwavelzuur, en vervolgens naar de tweede uitwisselingstrap wordt teruggevoerd.

5. Werkwijze volgens een van de conclusies 1..4, met het kenmerk, dat het alkalimetaalcarbonaat natriumcarbonaat is.

5 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de concentratie van het natriumcarbonaat 50..200 g/l bedraagt, dat een aanrakingstijd van ongeveer 0,5..5 min wordt gebruikt, dat de verhouding tussen organische en waterige fase ongeveer 0,5..10 bedraagt, en dat het gehalte van de afscheidingsoplossing ongeveer
10 0,5..3 mol/l is.

7. Werkwijze volgens een van de conclusies 1..6, met het kenmerk, dat het oxydatiemiddel waterstofperoxyde is, en dat de afscheidingsoplossing ongeveer 39..55 % fosforzuur bevat, waarbij de afscheidingstijd ongeveer 0,5..5 min bedraagt, en de verhouding
15 tussen organische en waterige fase ongeveer 0,1..20 is.

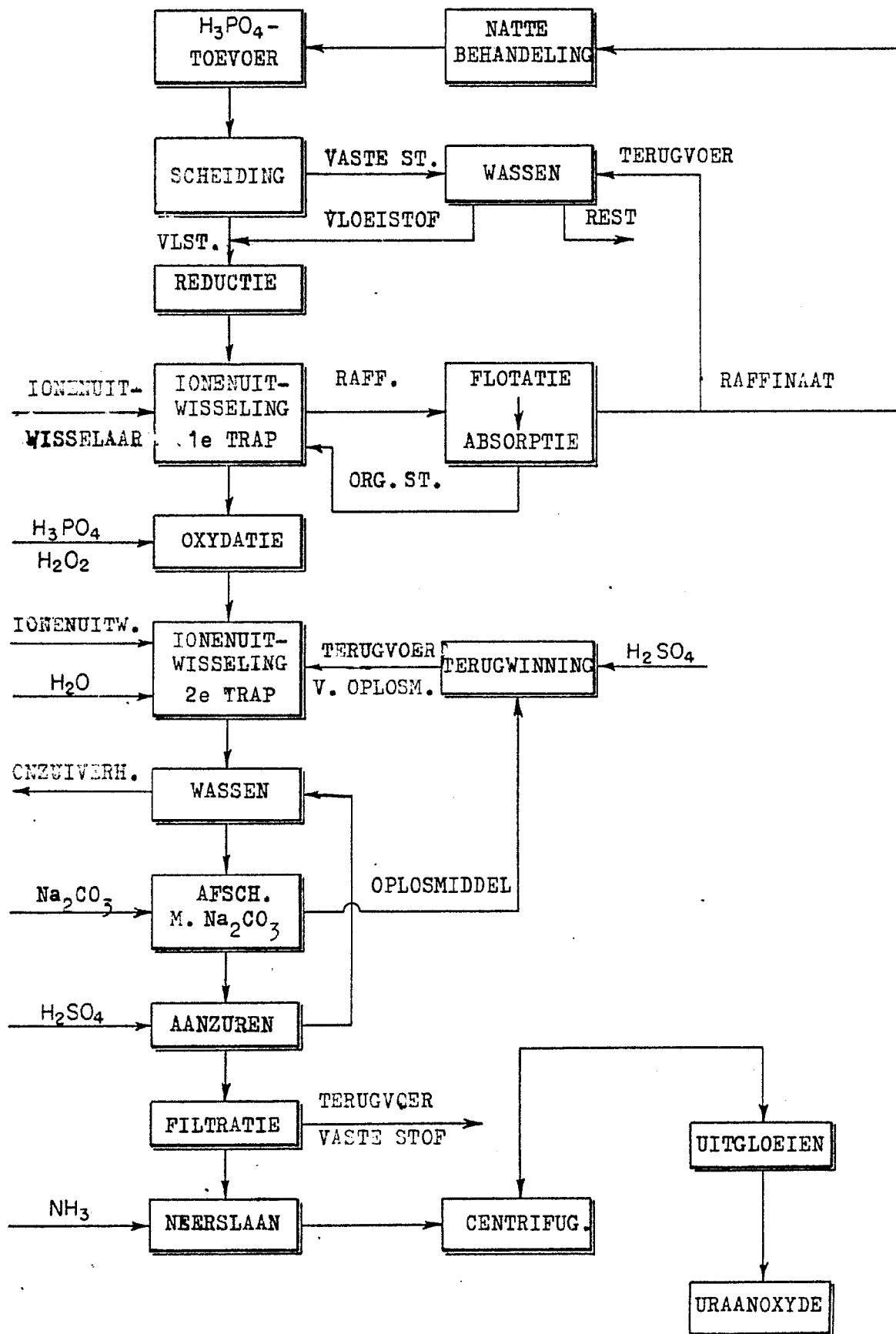
8. Werkwijze volgens een van de conclusies 1..7, met het kenmerk, dat organische stoffen uit het raffinaat worden verwijderd, en naar de eerste organische fase worden teruggevoerd, ten einde de vereiste verhouding tussen mono- en digesubstitueerde
20 fenylesters in de ionenuitwisselaar te handhaven, terwijl het raffinaat, dat vrij is van deze organische stoffen, naar de ertsbehandelingsinrichting wordt teruggevoerd.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de organische stoffen uit het raffinaat worden verwijderd door het
25 raffinaat achtereenvolgens aan opdrijving en absorptie aan hydrofobe polystyreenkorrels te onderwerpen, terwijl deze organische stoffen van deze korrels worden verwijderd door deze met methanol te wassen.

10. Werkwijze volgens een van de conclusies 1..9, met het
30 kenmerk, dat de synergetische stof trioctylfosfine-oxyde, dibutyl-butylfosfonaat, of tributylfosfaat is.

11. Werkwijze volgens een van de conclusies 1..10, met het kenmerk, dat de toegevoerde oplossing is voorbehandeld om de emk ervan meer reducerend dan ongeveer -250 mV te maken.

7809167



7809167

7809167

Lx 5380

Earth Sciences Inc.