

---

Octroiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7900581**

Nederland

⑲ NL

---

⑤4 **Werkwijze voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat en gezuiverd fosforzuur.**

⑤1 Int.Cl<sup>9</sup>: C01B25/22, C01G43/00.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.  
Octrooibureau DSM  
Postbus 9  
6160 MA Geleen.

---

②1 Aanvraag Nr. 7900581.

②2 Ingediend 25 januari 1979.

③2 --

③3 --

③1 --

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

---

④3 Ter inzage gelegd 29 juli 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Cornelis A.M. WETERINGS te Stein  
Johannes A. JANSSEN te Schinveld

1

3053

WERKWIJZE VOOR HET WINNEN VAN EEN URANIUMBEVATTEND CONCENTRAAT  
EN GEZUIVERD FOSFORZUUR

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat en gezuiverd fosforzuur uit natproces fosforzuur door behandelen van natproces fosforzuur met een precipitatiemiddel in tegenwoordigheid van een organisch verdeel-  
5 middel, het hierbij gevormde precipitaat af te scheiden en uit het resterende mengsel van fosforzuur en verdeelmiddel het fosforzuur te winnen.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit de US Defensive Publication T970.007. Bij de daarin beschreven werkwijze wordt een  
10 uraniumbevattend neerslag uit natprocesfosforzuur verkregen door dit te behandelen met ammoniak en/of ammoniumzouten in tegenwoordigheid van een reductiemiddel en een met water mengbaar organisch oplosmiddel, speciaal methanol. Uit het gevormde neerslag wordt vervolgens op bekende wijze via behandelen met zwavelzuur, oxyderen en extraheren met  
15 een organofosforverbinding, het uranium gewonnen. Het oplosmiddel wordt via destilleren en rectificeren teruggewonnen en gerecirculeerd.

Een nadeel van deze bekende werkwijze is, dat er zeer grote hoeveelheden ammoniak en/of ammoniumzouten benodigd zijn om een bevredigende precipitatie van uranium uit het fosforzuur te bewerkstel-  
20 ligen. Hierdoor wordt een relatief groot gedeelte van het fosforzuur gebonden als ammoniumfosfaat, dat bovendien zodanig verontreinigd is, dat het practisch alleen geschikt is voor toepassing als kunstmest. Bovendien is dit fosfaatneerslag met daarin het uranium vrij groot, zodat ook het opwerken van dit neerslag een vrij kostbare aangelegen-  
25 heid is.

7900531

Een ander nadeel van deze bekende werkwijze is, dat er grote hoeveelheden organisch oplosmiddel benodigd zijn. Deze dienen vervolgens via destilleren en rectificeren uit het fosforzuur teruggewonnen te worden, wat naast een grote hoeveelheid benodigde energie gepaard gaat met verliezen aan oplosmiddel.

De uitvinding voorziet nu in een werkwijze, waarbij het mogelijk is het aanwezige uranium en andere metalen praktisch quantitatief uit natproces fosforzuur af te scheiden, zonder dat er aanzienlijke verliezen aan fosforzuur door ammoniumfosfaatvorming optreden, en waarbij tevens met een geringere hoeveelheid oplosmiddel volstaan kan worden.

Dit wordt volgens de uitvinding hierdoor bereikt, dat men als precipitatiemiddel een anorganische fluorverbinding toepast.

Als anorganische fluorverbindingen kunnen ondermeer worden toegepast ammoniumfluoride, alkalimetaalfluoriden, aardalkalimetaalfluoriden, fluorwaterstof en mengsels hiervan. Ook silicofluoriden, silicofluorwaterstof, mengfluoriden, b.v. cryoliet, en zure fluoriden zoals ammoniumbifluoride kunnen toegepast worden. Gebleken is dat ammoniumfluoride als precipitatiemiddel veruit de voorkeur geniet, omdat hiervan een geringere hoeveelheid nodig is voor het precipiteren van een bepaalde hoeveelheid uranium. De fluorverbinding kan op diverse wijzen aan het fosforzuur worden toegevoegd, bijvoorbeeld in vaste vorm, in vloeibare vorm of als oplossing.

De benodigde hoeveelheid fluorverbinding kan binnen ruime grenzen variëren, mede in afhankelijkheid van de toegepaste hoeveelheid organisch verdeelmiddel.

Voor het bereiken van een precipitatiepercentage van het uranium van boven 90 % is bij een hoeveelheid verdeelmiddel van 120 tot 900 gew.-%, berekend op het  $P_2O_5$ , een hoeveelheid fluorverbinding van 7 tot 0,15 gew.-% berekend als fluor t.o.v. de gewichtshoeveelheid  $P_2O_5$  van het fosforzuur, nodig.

Bij voorkeur wordt een hoeveelheid fluorverbinding van 0,5 tot 5 gew.-% berekend als fluor ten opzichte van het  $P_2O_5$ , en een hoeveelheid verdeelmiddel van 450 tot 160 gew.-%, berekend t.o.v. het  $P_2O_5$ , toegepast. Een grotere hoeveelheid fluorverbinding kan zonder bezwaren worden toe-

7900581

gepast, doch brengt geen extra voordelen mee. Bij toepassing van een kleinere hoeveelheid fluorverbinding blijkt, dat van het in het fosforzuur aanwezige uranium een gedeelte niet neerslaat, tenzij men een zeer grote hoeveelheid verdeelmiddel toepast.

- 5 Als organisch verdeelmiddel kunnen onder meer met water mengbare alcoholen, ketonen, ethers, carbonzuren, carbonitrilen, of mengsels hiervan worden toegepast. Voorbeelden van geschikte verdeelmiddelen zijn methanol, ethanol, isopropanol, aceton, methylethylketon, dimethylether, dioxaan, azijnzuur en acetonitrile.
- 10 Gebleken is dat bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding het gebruik van alifatische ketonen, meer in het bijzonder aceton, als verdeelmiddel bijzonder gunstig is, omdat hierbij voor het bereiken van een bepaald uraniumprecipitatiepercentage met een kleinere hoeveelheid verdeelmiddel en precipitatie middel kan worden volstaan. De
- 15 hoeveelheid verdeelmiddel wordt in afhankelijkheid van de toegepaste hoeveelheid fluorverbinding gekozen. Bij toepassing van aceton als verdeelmiddel en ammoniumfluoride als precipitatie middel wordt bijvoorbeeld een hoeveelheid aceton van 200 tot 450 gew.-% en een hoeveelheid ammoniumfluoride van 3 tot 0,5 gew.-% berekend als fluor, ten opzichte
- 20 van de gewichtshoeveelheid  $P_2O_5$  van het fosforzuur toegepast. Bijvoorbeeld wordt aan het fosforzuur eerst de fluorverbinding toegevoegd en wordt vervolgens het mengsel behandeld met het organisch verdeelmiddel. Een eventuele geringe hoeveelheid neerslag, die na de toevoeging van de fluorverbinding kan ontstaan, kan desgewenst vóór de
- 25 verdere behandeling van het fosforzuur worden verwijderd, bijvoorbeeld door filtreren.

De werkwijze volgens de uitvinding kan in principe op ieder soort natproces fosforzuur worden toegepast. Zowel het zogenaamde groen natproces fosforzuur (verkregen uit gecalcineerd ruwfosfaat) als het

30 zogenaamde zwart natproces fosforzuur (dat een hoeveelheid organische verontreinigingen bevat) kunnen zonder verdere voorbehandeling met behulp van de werkwijze worden behandeld. Eveneens kan de werkwijze zonder meer worden toegepast zowel op verdund fosforzuur (het zogenaamd filterzuur) als op geconcentreerd fosforzuur, en zelfs op zogenaamde

35 superfosforzuren.

7900581

Het kan een voordeel zijn om uit te gaan van fosforzuur met een laag sulfaatgehalte, omdat gebleken is, dat dan met een nog geringere hoeveelheid precipitatiemiddel en/of verdeelmiddel kan worden volstaan. Men kan daartoe het ruwe fosforzuur behandelen met een precipitatie-  
5 middel voor sulfaat, bijvoorbeeld calcium- of bariumverbindingen.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding blijkt het in tegenstelling tot de werkwijze volgens US Def. Publ. T970.007, niet meer noodzakelijk te zijn om het in het fosforzuur aanwezige uranium vooraf te reduceren van de hexavalente tot de tetravalente staat om een  
10 praktisch quantitative precipitatie van het uranium te bewerkstelligen. Wel is gebleken, dat bij toepassing van dergelijke reductie, voor het bereiken van een bepaald uraniumprecipitatie-rendement volstaan kan worden met een geringere hoeveelheid fluorverbinding en/of organisch verdeelmiddel. Bij voorkeur wordt dan ook tijdens de behandeling aan  
15 het fosforzuur een reductiemiddel toegevoegd. Het is van bijzonder voordeel het reductiemiddel toe te voegen na het precipitatiemiddel, daar dan een geringere hoeveelheid neerslag wordt gevormd, waarin toch het uranium vrijwel quantitatief aanwezig is. Als reductiemiddelen kunnen onder meer toegepast worden poedervormig metallisch ijzer, zink  
20 of aluminium. Eventueel kan ook een electrolytische reductie worden toegepast. Bij voorkeur wordt als reductiemiddel poedervormig metallisch ijzer toegepast.

De hoeveelheid reductiemiddel is niet kritisch, doch wordt bij voorkeur zodanig gekozen, dat al het uranium tot de tetravalente staat geredu-  
25 ceerd wordt.

Het bij de werkwijze gevormde precipitaat bevat naast uranium het grootste deel van de in het natproces fosforzuur aanwezige metalen, bijvoorbeeld magnesium, aluminium, cobalt, vanadium, yttrium, strontium, lood en zeldzame aardmetalen, zoals lanthaan en cerium.  
30 Dit precipitaat kan op bekende wijze van het fosforzuur-verdeelmiddel-mengsel worden gescheiden, bijvoorbeeld door filtreren of centrifugeren. Het afgescheiden uraniumbevattend concentraat kan desgewenst op diverse op zichzelf bekende wijzen verder opgewerkt worden.

Het na het afscheiden van het uraniumbevattend precipitaat  
35 resulterende mengsel van fosforzuur en organisch verdeelmiddel (en

7900581

water) kan op diverse wijzen worden gescheiden, bijvoorbeeld door destilleren, decanteren of extraheren, waarna het afgescheiden verdeelmiddel, eventueel na een verdere behandeling, zoals rectificeren, weer naar de precipitatiestap gerecirculeerd kan worden.

5           Het resterende fosforzuur, dat praktisch vrij is van alle metaalverontreinigingen, kan voor diverse doeleinden worden toegepast, bijvoorbeeld als grondstof voor de bereiding van hoogwaardige kunstmestproducten, technische fosfaten en veevoerfosfaat.

10           De uitvinding wordt nader toegelicht in de volgende voorbeelden.

#### Voorbeeld 1

15           In een bekeerglas werd 100 gram natproces fosforzuur, met de in onderstaande tabel aangegeven samenstelling, geleid. Vervolgens werd 4 gram ijzerdraad toegevoegd en het mengsel gedurende 30 minuten geroerd, waarna het ijzer met behulp van een magneet uit de vloeistof werd verwijderd. Aan de overblijvende vloeistof werd 500 mg vast ammoniumfluoride toegevoegd, waarna het mengsel circa 1 minuut geroerd werd.

20           Vervolgens werden onder roeren 186 gram aceton toegevoegd, waarbij een neerslag gevormd werd. Na een bezinkingstijd van 1 uur werd het neerslag afgefiltreerd, waarbij 6 gram vaste stof verkregen werd.

25           Het filtraat werd onder vacuum gedestilleerd, waarbij als topproduct aceton en als bodemproduct een fosforzuuroplossing verkregen werd. De samenstelling van dit fosforzuur werd bepaald en is eveneens samengevat in de onderstaande tabel.

7900581

	oorspronkelijk fosforzuur	fosforzuur na filtratie
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,1 %	29,7 %
SiO <sub>2</sub>	0,72 %	0,14 %
Al	0,23 %	0,01 %
SO <sub>4</sub>	1,5 %	0,9 %
K	0,04 %	< 0,01 %
Ca	0,62 %	0,09 %
Fe	0,25 %	0,20 %
F	1,6 %	0,22 %
V	135 ppm	20 ppm
Cd	10 ppm	< 4 ppm
Ti	29 ppm	7 ppm
U	120 ppm	16 ppm

Uit de analyseresultaten blijkt duidelijk, dat het resulterende fosforzuur een veel geringer gehalte aan verontreinigingen bevatte dan het oorspronkelijke natproces fosforzuur.

Het uraangehalte was verminderd van 120 naar 16 ppm. Dit  
5 betekent een uraanprecipitatierendement van > 87 %.

#### Voorbeeld 2

Voorbeeld 1 werd herhaald met dien verstande, dat eerst de behandeling met ammoniumfluoride en daarna de toevoeging van het ijzer plaatsvond.

10 Bij filtreren van het neerslag werd nu een hoeveelheid van 4 gram vaste stof verkregen.

De overige resultaten waren gelijk aan die van voorbeeld 1.

#### Voorbeeld 3

100 gram natproces fosforzuur van dezelfde samenstelling  
15 als in voorbeeld 1 werd behandeld met 500 mg ammoniumfluoride en 269 gram aceton, zonder toevoeging van ijzer.

Het uraanprecipitatierendement bedroeg 91 %.

7900581

Voorbeeld 4

Voorbeeld 3 werd herhaald onder gebruikmaking van 3000 mg ammoniumfluoride en 134 gram methylethylketon (= MEK). Het uraanprecipitatierendement bedroeg meer dan 90 %.

5 Voorbeeld 5-14

Op dezelfde wijze als in voorbeeld 1 werd 100 g natproces fosforzuur met dezelfde samenstelling als in voorbeeld 1, behandeld met 4 g ijzer, variërende hoeveelheden ammoniumfluoride en verschillende verdeelmiddelen. De resultaten zijn samengevat in onderstaande 10 tabel.

proef- nr.	NH <sub>4</sub> F in mg/100 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> F in gew.-% F/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	verdeelmiddel in g/100 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	verdeelmiddel gew.-%/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	uraanprecipi- tatierende- ment in %
5	4000 mg	6,8 %	48 g aceton	160	95 %-98 %
6	3100 mg	5,2 %	85 g aceton	280	95-98 %
7	860 mg	1,5 %	186 g aceton	613	95-98 %
8	100 mg	0,17 %	272 g aceton	897	95-98 %
9	2400 mg	4 %	120 g methanol	396	97 %
10	1200 mg	2 %	120 g methanol	396	56 %
11	2400 mg	4 %	130 g ether	429	95-98 %
12	2500 mg	4,2 %	120 g dioxaan	396	95-98 %
13	1200 mg	2 %	125 g isopro- panol	412	95-98 %
14	1200 mg	2 %	120 g MEK	396	95-98 %

Voorbeeld 15

Op dezelfde wijze als in voorbeeld 1 werd 100 g natproces fosforzuur, met dezelfde samenstelling als in voorbeeld 1, behandeld met 4 g ijzer, 2500 mg kaliumfluoride (2,8 gew.-% F/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en 160 g 15 aceton (528 gew.-%/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).  
Het uraanprecipitatierendement bedroeg 90 %.

7900531



Voorbeeld 16-20

Op dezelfde wijze als in voorbeeld 1 werd 100 g natproces fosforzuur, dat een  $P_2O_5$ -gehalte van 52 % had, behandeld met 4 gram ijzer, variërende hoeveelheden ammoniumfluoride en organisch verdeel-  
5 middel.

De resultaten zijn samengevat in onderstaande tabel.

proef- nr.	$NH_4F$ in mg/100 g $H_3PO_4$	$NH_4F$ in gew.-% F t.o.v. $P_2O_5$	verdeelmiddel in g/100 g $H_3PO_4$	verdeelmiddel in gew.-% t.o.v. $P_2O_5$	uraanprecipi- tatie- ment in %
16	4400 mg	4,3 %	112 g aceton	215 %	> 90 %
17	3100 mg	3,0 %	143 g MEK	275 %	> 90 %
18	1000 mg	1,0 %	216 g aceton	415 %	> 90 %
19	1000 mg	1,0 %	218 g iso- propanol	419 %	> 90 %
20	400 mg	0,4 %	247 g aceton	475 %	> 90 %

7900581

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat en gezuiverd fosforzuur uit natproces fosforzuur door dit te behandelen met een precipitatiemiddel in tegenwoordigheid van een organisch verdeelmiddel, het hierbij gevormde precipitaat af te scheiden en uit het resterende mengsel van fosforzuur en verdeelmiddel het fosforzuur te winnen, met het kenmerk, dat men als precipitatiemiddel een anorganische fluorverbinding toepast.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als anorganische fluorverbinding ammoniumfluoride, een alkalimetaalfluoride, een aardalkalimetaalfluoride en/of fluorwaterstof toepast.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat men bij toepassing van 120 tot 900 gew.-% organisch verdeelmiddel 7 tot 0,15 gew.-% fluorverbinding, berekend als fluor, ten opzichte van de gewichtshoeveelheid  $P_2O_5$  van het fosforzuur, toepast.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men bij toepassing van 160 tot 450 gew.-% organisch verdeelmiddel 5 tot 0,5 gew.-% fluorverbinding, berekend als fluor, ten opzichte van de gewichtshoeveelheid  $P_2O_5$  van het fosforzuur, toepast.
5. Werkwijze volgens een deze conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men onder toepassing van 200 tot 450 gew.-% aceton als verdeelmiddel 3 tot 0,5 gew.-% ammoniumfluoride, berekend als fluor, ten opzichte van de gewichtshoeveelheid  $P_2O_5$  van het fosforzuur, toepast.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat men een reductiemiddel aan het fosforzuur toevoegt.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat men het reductie-

7900581

middel aan het fosforzuur toevoegt na het toevoegen van het precipitatiemiddel.

8. Werkwijze volgens een der conclusies 6 of 7, met het kenmerk, dat men als reductiemiddel poedervormig metallisch ijzer toepast.
- 5 9. Werkwijze volgens conclusie 1, zoals in hoofdzaak is beschreven en in de voorbeelden nader is toegelicht.
10. Uraniumbevattend concentraat verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1-9.
11. Gezuiverd natproces fosforzuur verkregen onder toepassing van
- 10 de werkwijze volgens een der conclusies 1-9.

7900531