
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8006571

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat en fosforzuur, alsmede uraniumbevattend concentraat en fosforzuur verkregen volgens deze werkwijze.**
- ⑤1 Int.Cl³: C01B 25/22, C01G 43/00.
- ⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8006571.
- ②2 Ingediend 3 december 1980.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 juli 1982.

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

3249

WERKWIJZE VOOR HET WINNEN VAN EEN URANIUMBEVATTEND CONCENTRAAT EN
FOSFORZUUR, ALSMEDE URANIUMBEVATTEND CONCENTRAAT EN
FOSFORZUUR VERKREGEN VOLGENS DEZE WERKWIJZE

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat en fosforzuur, waarbij men fosfaaterts ontsluit met zwavelzuur, uit de ontsluitvloeistof calciumsulfaat afscheidt en de resterende fosforzuuroplossing eventueel

5 indampst, door de fosforzuuroplossing te behandelen met een reductiemiddel, een organisch verdeelmiddel en een anorganisch fluorbevattend precipitatiemiddel, het hierbij gevormde uraniumbevattende neerslag af te scheiden, en uit het resterende mengsel het fosforzuur te winnen.

10 Een dergelijk proces voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat uit natproces fosforzuur is bekend uit de Nederlandse Octrooiaanvraag 7.900.581, waarbij men als anorganische fluorbevattende verbinding bij voorkeur ammoniumfluoride toepast.

Een nadeel van deze bekende werkwijze is, dat men het ammoniumfluoride, dat bij voorkeur in vaste vorm toegevoegd wordt, als zodanig moet kopen, wat gezien de marktprijs van ammoniumfluoride, een ongunstige invloed heeft op de kosten van de uraniumwinning.

De uitvinding voorziet nu in een werkwijze voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat bij een natproces fosforzuurbereiding, waarbij men het fluorbevattende precipitatiemiddel in situ in het proces bereidt, wat een aanzienlijke kostenbesparing met zich brengt.

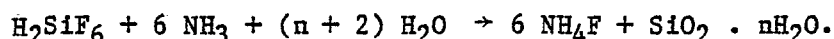
Dit wordt volgens de uitvinding hierdoor bereikt, dat men de bij de fosfaatontsluiting en bij de eventuele fosforzuurindamping verkregen, fluor- en siliciumbevattende gassen absorbeert in water, tenminste een deel van de hierbij gevormde waterstofhexafluorsilicaat-

8006571

oplossing met ammoniak omzet tot een siliciumdioxide bevattende ammoniumfluorideoplossing, het siliciumdioxide afscheidt, en de resterende ammoniumfluorideoplossing als precipitatiemiddel voor de uraniumprecipitatie toepast.

5 Volgens de uitvinding worden de afgassen, die naast HF en SiF₄ voornamelijk H₂O en CO₂ bevatten, geabsorbeerd in water, waarbij het grootste deel van het HF en SiF₄ omgezet wordt tot een waterige H₂SiF₆-oplossing. Het resterende, voornamelijk uit CO₂ en H₂O
10 bestaande afgas wordt gespuid. De bij de absorptie gevormde H₂SiF₆-oplossing bevat veelal een kleine hoeveelheid gebonden P₂O₅ en kalk, die afkomstig zijn van de met de gasen meegevoerde stofnevel. Desgewenst kan men deze componenten tenminste gedeeltelijk verwijderen, bijvoorbeeld door filtreren.

De H₂SiF₆-oplossing wordt vervolgens geheel of gedeeltelijk
15 in contact gebracht met ammoniak, waarbij het silicium als siliciumdioxide wordt neergeslagen volgens de vergelijking:



Gebleken is, dat voor het verkrijgen van een goede siliciumdioxideprecipitatie de concentratie van de toegepaste H₂SiF₆-oplossing
20 15 tot 24 gew.-%, meer in het bijzonder 16-20 gew.-%, dient te bedragen. Dit wordt bereikt door een nauwkeurige afstemming van de hoeveelheden te absorberen gas en de hoeveelheid water, en eventueel door verdunnen en/of concentreren van de gevormde reactievloeistof. Bij voorkeur wordt de reactie onder druk met behulp van vloeibare
25 ammoniak uitgevoerd, met een zodanige overmaat ammoniak, dat de resulterende oplossing circa 2 % vrije ammoniak bevat. De temperatuur van de reactie wordt op ongeveer 80 °C gehouden door afdampen van een deel van de overmaat ammoniak.

Uit de resulterende, verdunde ammoniumfluoride-oplossing
30 wordt vervolgens het geprecipiteerde siliciumdioxide verwijderd, bijvoorbeeld door filtreren, centrifugeren. Eventueel kan men de oplossing in een kristallisator tot bijvoorbeeld 35 °C koelen en het siliciumdioxide in een decanteercentrifuge verwijderen.

De resulterende ammoniumfluorideoplossing kan als zodanig
35 voor de uraanprecipitatie worden gebruikt. Desgewenst kan men de oplossing ook vooraf concentreren en/of behandelen met ammoniak om eventueel resterend fosfaat te precipiteren als triammoniumfosfaat.

Het afgescheiden siliciumdioxide kan voor diverse doeleinden worden toegepast. Men kan, speciaal bij toepassing van silica-arme fosfaten, het siliciumdioxide recirculeren naar de fosfaatontsluitzone of toevoegen van het van calciumsulfaat bevrijde fosforzuur, bijvoorbeeld aan de indampsectie om een zo groot mogelijk deel van het in het fosfaat aanwezige fluor op te lossen. Ook kan men het siliciumdioxide, na wassen en drogen, toepassen als vulstof voor verven, plastics en rubbers. Bij voorkeur gebruikt men het siliciumdioxide althans gedeeltelijk voor het verwijderen van het fluor uit het na uraniumprecipitatie en verwijdering van het verdeelmiddel resterende warme fosforzuur. Het hierbij ontwijkende silicofluoride bevattende gas kan dan worden gerecirculeerd naar de absorptiezone en daar worden geabsorbeerd onder vorming van een H_2SiF_6 -oplossing.

De werkwijze volgens de uitvinding kan in principe bij iedere natproces fosforzuurbereiding worden toegepast, bijvoorbeeld zowel bij een proces, waarbij fosfaaterts met zwavelzuur direct tot fosforzuur en de verlangde calciumsulfaatmodificatie wordt omgezet (de zogenaamde directe dihydraat-, hemihydraat- of anhydrietprocessen), alsook bij processen, waarbij het bij de ontsluiting als bijproduct verkregen calciumsulfaat, eventueel na afscheiding van het fosforzuur, in een andere hydraattoestand wordt gebracht (bijvoorbeeld de zogenaamde hemi- dihydraat- of di-hemihydraat-processen). De werkwijze is eveneens toepasbaar bij fosforzuurprocessen waarbij het fosfaat vooraf behandeld wordt met fosforzuur, eventueel gevolgd door een behandeling ter verwijdering van metaalcomponenten en andere verontreinigingen.

Het bij dergelijke processen verkregen, van calciumsulfaat bevrijde fosforzuur kan direct aan de precipitatiebehandeling onderworpen worden, doch wordt bij voorkeur vooraf door indampen geconcentreerd, bijvoorbeeld tot een P_2O_5 -gehalte van 45-60 gew.-%. Desgewenst kan men het fosforzuur voorafgaande aan de precipitatiestap behandelen met een flocculatiemiddel ter winning van yttrium en lanthaniden, zoals is beschreven in de niet vóórgepubliceerde Nederlandse Octrooiaanvraag 8.002.462.

Het bij de werkwijze gevormde uraniumbevattend precipitaat bevat tevens een deel van de nog in het ruwe fosforzuur resterende metalen, zoals yttrium, lanthaniden en vanadium. Dit precipitaat wordt van het fosforzuur-verdeelmiddel-watermengsel gescheiden, bijvoorbeeld

door centrifugeren of filtreren. Het afgescheiden concentraat kan op diverse op zichzelf bekende wijzen worden opgewerkt.

Het na afscheiden van het uraniumbevattende precipitaat resulterende mengsel van fosforzuur, verdeelmiddel en water kan op
5 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 kan worden gerecirculeerd.

Het resterende fosforzuur kan voor diverse doeleinden worden
10 toegepast, bijvoorbeeld als grondstof voor de bereiding van hoogwaardige kunstmestprodukten, technische fosfaten en veevoederfosfaat.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de bijgevoegde figuur, waarin een schematische uitvoeringsvorm van de werkwijze is weergegeven.

15 Aan ontsluitvat A wordt via 1 fosfaaterts en via leiding 2 zwavelzuur toegevoegd. Via leiding 3 wordt een fosforzuur- en calciumsulfaatbevattende ontsluitbrij afgevoerd naar filter B, waaraan via leiding 5 water wordt toegevoegd. Via leiding 4 wordt uit A een fluor- en siliciumbevattende gas afgevoerd naar absorptievat D. Uit filter B
20 wordt via leiding 6 vochtig calciumsulfaat afgevoerd en wordt via leiding 7 een fosforzuuroplossing geleid naar indamper C, waaruit via leiding 8 een fluor- en siliciumbevattend gas naar absorptievat D geleid wordt, terwijl via leiding 18 een geconcentreerde fosforzuuroplossing naar reactievat G wordt geleid. Eventueel bezinksel gevormd in
25 C wordt afgevoerd en kan naar ontsluitvat A gerecirculeerd worden. Aan absorptievat D wordt via leiding 9 water toegevoegd. Bij voorkeur recirculeert men een deel van de gevormde oplossing over absorptievat D. Uit D wordt via leiding 10 het niet geabsorbeerde gas gespuid en via 11 een waterige H_2SiF_6 -oplossing afgevoerd, die deels via leiding
30 12 wordt afgevoerd en deels via leiding 13 naar reactievat E wordt geleid, waaraan via leiding 14 ammoniak wordt toegevoerd. Uit E wordt via leiding 15 een siliciumdioxidebevattende ammoniumfluorideoplossing geleid naar filter F, waaraan via leiding 30 water wordt toegevoerd en waaruit via leiding 16 siliciumdioxide wordt afgevoerd en via
35 leiding 17 een ammoniumfluorideoplossing naar precipitatievat I wordt geleid.

Aan reactievat G, waaraan via leiding 18 fosforzuur wordt

gesuppleerd, wordt via leiding 19 een reductiemiddel voor het reduceren van het uraan van de hexavalente tot de tetravalente staat toegevoegd, bijvoorbeeld poedervorming metallisch ijzer, zink of aluminium.

5 Uit reactievat G wordt via leiding 22 een gereduceerde fosforzuuroplossing geleid naar mengvat H, waaraan via leiding 23 een organisch verdeelmiddel wordt gesuppleerd, bijvoorbeeld alifatisch keton (aceton) of alcohol (methanol). Uit H wordt het resulterende fosforzuur-verdeelmiddel-mengsel via leiding 24 naar precipitatievat I
 10 geleid, waaraan via leiding 17 een NH_4F -oplossing wordt gesuppleerd. Het resulterende mengsel wordt via leiding 25 naar filter J geleid, waaraan via leiding 26 tevens water wordt toegevoerd. Uit J wordt via leiding 28 een uraniumbevatend concentraat afgevoerd, terwijl via 27 een mengsel van fosforzuur en organisch verdeelmiddel naar distilla-
 15 tiekolom K wordt geleid. Via leiding 29 wordt onder uit K een fosforzuuroplossing afgevoerd, terwijl boven uit K via leiding 23 het organisch verdeelmiddel wordt teruggevoerd naar mengvat H. Daar gebleken is, dat het uraanprecipitatielement stijgt bij toepassing van fosforzuur met laag sulfaatgehalte, wordt aan het fosfor-
 20 zuur bijvoorkeur een verbinding van een tweewaardig metaal toegevoegd, waardoor het aanwezige sulfaat precipiteert. Daartoe kan men aan reactievat G via leiding 20 een tweewaardige metaalverbinding (bijvoorbeeld een bariumzout of fosfaaterts) toevoegen, en het resulterende metaalsulfaatneerslag via leiding 21 afvoeren. Dit neerslag, dat
 25 tevens een hoeveelheid H_3PO_4 bevat, kan desgewenst naar ontsluitvat A teruggevoerd worden.

Voorbeeld 1

In een inrichting als weergegeven in de figuur worden per uur 92.322 kg fosfaaterts met een P_2O_5 -gehalte van 33,5 gew.-% ingeleid in
 30 reactievat A via 1, en via 2 121.550 kg 70 gew.-%-ig H_2SO_4 . De temperatuur in vat A wordt op 75-80°C gehouden. Via 4 wordt uit vat A 3210 kg gas, dat naast voornamelijk CO_2 en water 380 kg SiF_4 en 90 kg HF bevat, geleid naar absorptievat D. Uit vat A wordt 210.662 kg reactievloeistof via 3 geleid naar filter B, waaraan via 5 110.464 kg
 35 water wordt toegevoerd. Via 6 wordt uit B 221.464 kg nat calciumsulfaat (30 gew.-% water) afgevoerd, terwijl via 7 100.000 kg fosfor-

zuur met een P_2O_5 -gehalte van 30 gew.-% naar indamper C geleid wordt.
 De temperatuur in C wordt op $125^\circ C$ gehouden. Via 8 wordt uit C 37.620
 kg gas, dat naast voornamelijk water 718 kg SiF_4 en 763 kg HF bevat,
 geleid naar absorptievat D, waaraan via 9 5375 kg water wordt
 5 gesuppleerd om de H_2SiF_6 -absorptievloeistof op concentratie te houden.
 De niet-geabsorbeerde, voornamelijk waterdamp, CO_2 , HF en SiF_4 bevat-
 tende gassen worden via 10 gespuid. Uit D wordt via 11 8500 kg van een
 20 gew.-%-ige H_2SiF_6 -oplossing geleid, waarvan 1472 kg via 12 wordt
 afgevoerd en 7028 kg via 13 aan reactievat E wordt toegevoerd. Aan E
 10 wordt via 14 1090 kg vloeibare ammoniak toegevoerd. De temperatuur in
 E wordt op circa $80^\circ C$ gehouden. Via 15 wordt 8118 kg reactievloeistof,
 bestaande uit een ammoniumfluorideoplossing met daarin gesuspendeerd
 vast siliciumdioxide, geleid naar filer F. Aan F wordt tevens via 30
 277 kg water gesuppleerd. Uit F wordt via 16 703 kg siliciumdioxide-
 15 hydraat met een SiO_2 -gehalte van 80% afgevoerd, terwijl via 17 7692 kg
 van een 24 gew.-%-ige NH_4F -oplossing naar precipitatievat I wordt
 geleid.

Uit indamper C wordt via 18 61537 kg fosforzuur met een P_2O_5 -gehalte
 van 52 gew.-% geleid naar reactievat G, waaraan tevens via 19 5,1 kg
 20 ijzerpoeder wordt toegevoerd. Uit G wordt 61542 kg fosforzuuroplossing
 via 22 geleid naar mengvat H, waaraan via 23 16.000 kg aceton wordt
 toegevoerd. Via 24 wordt het resulterende mengsel (77542 kg) geleid
 naar precipitatievat I.

Uit I wordt via 25 85239 kg reactiemengsel geleid naar filter J,
 25 waaraan via 26 2.046 kg water wordt toegevoerd. Via 28 wordt uit J
 4102 kg uraniumbevattend concentraat met een vaste stofgehalte van
 75 gew.-% afgevoerd, terwijl via 27 83183 kg van een fosforzuur-
 aceton-mengsel naar destillatiekolom K wordt geleid. Hieruit wordt via
 29 67188 kg fosforzuur met een P_2O_5 -gehalte van 47 gew.-% afgevoerd,
 30 terwijl via 23 16.000 kg aceton naar mengvat H wordt teruggeleid.

Voorbeeld 2

In een inrichting zoals weergegeven in de figuur worden per
 uur 92.322 kg fosfaaterts (P_2O_5 -gehalte 33,5 gew.-%) en 121.550 kg
 70 gew.-%-ig H_2SO_4 via resp. 1 en 2 geleid in reactievat A. De tem-
 35 peratuur in vat A wordt op $75-80^\circ C$ gehouden. Via 4 wordt uit A 3210 kg
 gas (naast CO_2 en H_2O , 380 kg SiF_4 en 90 kg HF) geleid naar absorp-

8006571

tievat D, en via 3 210.662 kg reactievloeistof naar filter B, waaraan via 5 110.802 kg water wordt toegevoerd. Via 6 wordt uit B 221.464 kg nat calciumsulfaat (30 gew.-% water) afgevoerd, terwijl via 7 100.000 kg fosforzuur (30 gew.-% P_2O_5) naar indamper C wordt geleid.

5 De temperatuur in C wordt op $125^\circ C$ gehouden. Via 8 wordt uit C 37.620 kg gas (naast voornamelijk water, 763 kg HF en 718 kg SiF_4) geleid naar absorptievat D, waaraan via 9 5375 kg water wordt gesuppleerd. Het niet-geabsorbeerde, voornamelijk CO_2 , H_2O , SiF_4 en HF-bevattende restgas wordt via 10 gespuid. Uit D wordt via 11 8500 kg

10 van een 20 gew.-%-ige H_2SiF_6 -oplossing geleid, waarvan 2560 kg via 12 wordt afgevoerd en 5940 kg via 13 aan reactievat E wordt toegevoerd. Aan E wordt via 14 908 kg vloeibare ammoniak toegevoerd. De temperatuur in E wordt op circa $80^\circ C$ gehouden. Via 15 wordt 6848 kg reactievloeistof geleid naar filter F, terwijl via 30 aan F 246 kg water

15 wordt toegevoerd. Uit F wordt via 16 594 kg siliciumdioxidehydraat (SiO_2 -gehalte 80%) afgevoerd, terwijl via 17 6500 kg van een 24 gew.-%-ige NH_4F -oplossing naar precipitatievat I wordt geleid.

Uit indamper C wordt via 18 61537 kg fosforzuur (52 gew.-% P_2O_5) geleid naar reactievat G, waaraan via 19 5,1 kg ijzerpoeder en via 20

20 2053 kg fosfaaterts (P_2O_5 -gehalte 33,5 gew.-%) worden toegevoerd. Uit G wordt 60375 kg fosforzuuroplossing (53,2 gew.-% P_2O_5) via 22 geleid naar mengvat H, terwijl via 21 3270 kg neerslag inclusief fosforzuur wordt afgevoerd. Aan mengvat H wordt via 23 15907 kg aceton toegevoerd, terwijl via 24 76232 kg resulterende mengvloeistof naar precipitatievat I wordt geleid.

25 Uit I wordt via 25 82732 kg reactiemengsel geleid naar filter J, waaraan via 26 2000 kg water wordt toegevoerd. Via 28 wordt uit J 4461 kg uraniumbevattend concentraat (vaste stofgehalte 75 gew.-%) afgevoerd, terwijl via 27 80271 kg van een fosforzuur-aceton-mengsel

30 naar distillatiekolom K wordt geleid. Uit K wordt via 29 64364 kg fosforzuur (49,5 gew.-% P_2O_5) afgevoerd, terwijl via 23 15907 kg aceton naar mengvat H wordt teruggeleid.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het winnen van een uraniumbevattend concentraat en fosforzuur, waarbij men fosfaaterts ontsluit met zwavelzuur, uit de ontsluitvloeistof calciumsulfaat afscheidt en de resterende fosforzuuroplossing eventueel indampt, door de fosforzuuroplossing te
5 behandelen met een reductiemiddel, een organisch verdeelmiddel en een anorganisch fluorbevattend precipitatiemiddel, het hierbij gevormde uraniumbevattende neerslag af te scheiden, en uit het resterende mengsel het fosforzuur te winnen, met het kenmerk, dat men de bij de fosfaatertsontsluiting en bij de eventuele fosfor-
10 zuurindamping verkregen, fluor- en siliciumbevattende gassen absorbeert in water, tenminste een deel van de hierbij gevormde waterstofhexafluorsilicaatoplossing met ammoniak omzet tot een siliciumdioxide bevattende ammoniumfluorideoplossing, het siliciumdioxide afscheidt, en de resterende ammoniumfluorideoplossing als
15 precipitatiemiddel voor de uraniumprecipitatie toepast.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men tenminste een deel van het verkregen siliciumdioxide toevoegt aan het resulterende fosforzuur, en de hierbij gevormde silicofluoridebevattende gassen van het fosforzuur scheidt.
- 20 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men de silicofluoride bevattende gassen terugleidt en absorbeert in water onder vorming van een waterstofhexafluorsilicaatoplossing.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, in hoofdzaak zoals beschreven en toegelicht aan de hand van de figuur.
- 25 5. Fosforzuur verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1-4.
6. Uraniumbevattend concentraat verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1-4.

JJM/WR

8006571

8006571

