



AUSLEGESCHRIFT

1 209 114

Deutsche Kl.: 12 n - 43/00

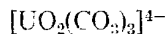
Nummer: 1 209 114
 Aktenzeichen: C 31332 IV a/12 n
 Anmeldetag: 6. November 1963
 Auslegungstag: 20. Januar 1966

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Uran aus schwach uranhaltigen Carbonatlösungen, die beispielsweise durch Auslaugen von Erzen erhalten werden, wobei das Uran auf einem stark basischen Austauschharz fixiert und anschließend eluiert wird.

Es ist bereits bekannt, daß man das in Uranerzen enthaltene Uran durch Auslaugen mittels einer wäßrigen Lösung von Alkalicarbonat und/oder Alkalibicarbonat, beispielsweise nach dem in der französischen Patentschrift 1 238 330 beschriebenen Verfahren, in Lösung bringen kann. Dieses Verfahren führt zu Rohlösungen mit sehr geringem Urangehalt, die konzentriert werden müssen. In der Praxis lassen sich die klassischen Verfahren zur Extraktion von Uran wirtschaftlich nur mit Lösungen durchführen, die wenigstens 2,5 g pro Liter enthalten. Die Behandlung der Rohlösungen der Auslaugung selbst hätte einen übermäßigen Chemikalienverbrauch zur Folge und würde nur eine geringe Ausbeute liefern.

Im allgemeinen führt man die Konzentrierung mittels Ionenaustauschern durch, auf denen das in der Rohlösung in Form des anionischen Komplexes Uranyltricarbonat



enthaltene Uran festgehalten wird, worauf man es eluiert. Da man als Eluat eine konzentrierte Lösung enthält, bemißt sich der Aufwand an Chemikalien für die Extraktion nicht mehr nach dem Volumen der zu behandelnden Lösungen sondern im wesentlichen nach ihrem Gehalt an Uran. Die Ausbeute der Gewinnung wird stark verbessert und erreicht im allgemeinen 98 bis 99,5%.

Als Austauscher verwendet man im allgemeinen ein stark basisches anionisches Austauscherharz. Das Eluierungsmittel bestand bisher im Fall der Auslaugung durch ein Alkalicarbonat und/oder Alkalibicarbonat im allgemeinen aus einer wäßrigen Lösung des Chlorids oder Nitrats dieses Alkalimetalls.

Leider verringert die Anwesenheit des Chlorid- oder Nitratanions merklich die Absorptionskapazität des Austauscherharzes für Uran. So hat man festgestellt, daß die Absorptionskapazität eines stark basischen Austauscherharzes wie eines vernetzten Polystyrolharzes mit quaternären Ammoniumgruppen (Amberlite IRA 400) für Uran um 60% abnimmt, wenn die 5%ige Natriumcarbonatauslaugungslösung 2 g Cl⁻ Ionen pro Liter Lösung enthält. Das Ion NO₃⁻ verringert die Kapazität in noch stärkerem Maße: Bei einer 3%igen Natriumcarbonatlösung mit 1,05 g/l NO₃⁻ verringert sich die Kapazität des Austauscherharzes um 70%.

Verfahren zur Extraktion von Uran aus einer verdünnten, das Uran in Form des anionischen Komplexes $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ enthaltenden Lösung

Anmelder:

Commissariat à l'Énergie Atomique, Paris;
 Comisión Nacional de Energía Atómica
 Argentina, Buenos Aires (Argentinien)

Vertreter:

Dipl.-Chem. Dr. H. U. May, Patentanwalt,
 München 2, Ottostr. 1 a

Als Erfinder benannt:

Paul Pottier, Chatillon, Seine (Frankreich);
 Edmondo Macchiaverna, Buenos Aires
 (Argentinien)

Beanspruchte Priorität:

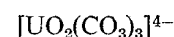
Frankreich vom 11. Juli 1963 (941 127) --

2

Ohne besondere Vorkehrungen wäre es daher unmöglich, die durch Überleiten über das Austauscherharz an Uran verarmten Auslaugungslösungen im Kreislauf zurückzuführen. Um diesen Kreislauf zu erreichen, der eine große wirtschaftliche Bedeutung hat, mußte man bisher entweder die Austauscherharze zwischen den Verfahrensschritten der Eluierung und Fixierung regenerieren oder am Ausgang der Austauscherkolonne die ersten Fraktionen der Auslaugungslösung, die die schädlichen Anionen enthalten, verwerfen.

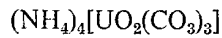
Die Erfindung bezweckt ein Verfahren zum Ionenaustausch in basischem Milieu, wodurch diese Regenerierung oder dieses Verwerfen unnötig werden und weiterhin durch eine zweckmäßige Wahl der Bestandteile der Eluierungslösung direkt die Ausfällung von sehr reinem Ammoniumuranyltricarbonat erreicht werden kann, was die Rückführung der Eluierungslösung ermöglicht.

Zu diesem Zweck wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Extraktion von Uran aus einer verdünnten, das Uran in Form des anionischen Komplexes



enthaltenden Lösung, wobei das Uran auf einem stark

basischen Austauschharz fixiert und anschließend eluiert wird, vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elution mittels einer wäßrigen Elutionslösung, die ein Alkalibicarbonat und Ammoniumcarbonat, vorzugsweise in einem größeren Molanteil als das Alkalibicarbonat, enthält, bewirkt, das Uran durch Abkühlen der Lösung in Form von



ausgefällt und die erhaltene Lösung nach Einstellung ihrer Carbonatgehalte auf den Ursprungswert in die Elution zurückgeführt wird.

Man bemerkt, daß das erfindungsgemäße Verfahren gestattet, während des ganzen Verlaufs der Auslaugung mit dem gleichen Anion zu arbeiten; außerdem erhält man, wenn die Lösung Ammoniumionen enthält, eine Kristallisation von leicht aus der Elutionslösung abtrennbarem Ammoniumuranyltricarbonat. Durch diese Kristallisation kann man die klassische Fällungsstufe, beispielsweise mit Ätznatron NaOH, ausschalten und erhält Kristalle, die durch Erwärmen auf 250 bis 500°C leicht in Oxyd (UO_3 oder U_3O_8) umgewandelt werden.

A. Man kann die Elution des Austauschers mittels einer wäßrigen Lösung bewirken, die nur ein einziges Salz enthält, d. h. entweder Natriumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat oder Ammoniumbicarbonat enthält.

Es ergeben sich dabei mehrere Möglichkeiten:

a) Bei Verwendung einer wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat NaHCO_3 zur Elution des Austauschers erhält man keine Kristallisation im Eluat, da der Natriumuranyltricarbonatkomplex löslich ist; man muß daher in diesem Fall zur Fällung des Urans nach einem klassischen Verfahren zurückkehren, was die Rückführung der Lösung unmöglich macht.

b) Bei Verwendung einer wäßrigen Lösung von Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder Ammoniumbicarbonat NH_4HCO_3 (das Bicarbonat enthält unter anderem praktisch immer eine bestimmte Menge Carbonat) als Eluierungsmittel erhält man die Kristallisation von Ammoniumuranyltricarbonat, die Kristalle können abgetrennt und in Oxyd umgewandelt werden. Man kann den Ammoniumuranyltricarbonatkomplex



abtrennen und dann die Elutionslösung, die noch an Uran gesättigt ist, nach einem der beiden folgenden Verfahren behandeln:

1. Ausfällung des in der Lösung noch vorhandenen Urans; dieses klassische Verfahren macht die Rückführung der Lösung unmöglich und ist ohne Interesse.

2. Erneute Abtrennung des Ammoniumuranyltricarbonats nach einem physikalischen Verfahren; dieses Verfahren gestattet im Gegensatz zum obigen Verfahren die Rückführung, bietet auf der wirtschaftlichen Ebene einen unbezweifelbaren Vorteil und wird daher im allgemeinen bevorzugt. Gemäß diesem zweiten Verfahren verfährt man wie folgt: Die Elutionslösung hat nach Abtrennung der ersten Fraktion des Ammoniumuranyltricarbonatkomplexes im allgemeinen eine Temperatur nahe bei der Umgebungstemperatur, und bei dieser Temperatur ist die Löslichkeit des Komplexes bei weitem nicht zu vernachlässigen. Um die Ausfällung des Komplexes hervorzurufen, braucht man die gesättigte Lösung nur abzukühlen; eine Abkühlung

auf nahezu 0°C (z. B. zwischen 0 und 10°C) genügt, und nach Abtrennung der zweiten Teilmenge des Komplexes kann die Elutionslösung wieder verwendet werden.

5 Diese Tatsache ist wichtig, da dadurch die Rückführung der Lösungen ermöglicht wird. Jedoch haben die beiden Verfahren a) und b) den Nachteil, daß die Ausfällung im Austauscherharz selbst oder im Bett des gesättigt bleibenden Austauschers hervorgerufen wird.

10 B. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, als Elutionslösung eine Mischung von Ammoniumcarbonat und Natriumbicarbonat zu verwenden. Zwei Fälle sind zu unterscheiden, da das Verhalten der Elutionslösung sich unterscheidet, je nachdem ihr Gehalt an Ammoniumcarbonat kleiner oder größer als ihr Gehalt an Natriumbicarbonat ist.

a) Im Fall, daß der Gehalt an Natriumbicarbonat größer als der an Ammoniumcarbonat und/oder -bicarbonat ist, kristallisiert im Eluat kein Ammoniumuranyltricarbonat aus. Das beruht auf der Bildung eines löslichen Tripelkomplexes von Natriumammoniumuranyltricarbonat. Man muß daher das Uran aus der Elutionslösung noch nach einem klassischen Verfahren ausfällen, was, wenn es sich um ein chemisches Verfahren handelt, die Rückführung dieser Elutionslösung unmöglich macht und weshalb ein solches Verfahren weniger interessant ist als das folgende.

30 b) Im Fall, daß der Gehalt an Natriumbicarbonat wenn auch nur sehr wenig geringer ist als der an Ammoniumcarbonat, fällt Ammoniumuranyltricarbonat aus. Der Gehalt der Elutionslösung an Natriumbicarbonat hat eine erhebliche Bedeutung, da er die zur Ausfällung des Ammoniumuranyltricarbonats benötigte Zeit bestimmt. Tatsächlich wurde festgestellt, daß eine an Uran gesättigte Ammoniumcarbonat oder -bicarbonatlösung im Austauscherbett selbst einen Niederschlag von Ammoniumuranyltricarbonat hinterläßt. Der Zusatz von Natriumionen zur Elutionslösung bewirkt die Verzögerung dieser Ausfällung, d. h. daß sie erst nach dem Verlassen der Austauschkolonne eintritt. Diese Fällung kann durch Kühlung wie im oben angegebenen Verfahren vervollständigt werden. Diese verzögerte Ausfällung ohne Zugabe von Chemikalien ist von großer Bedeutung, da man auf diese Weise nicht nur den Austauscher in der Form $(\text{CO}_3)^{-2}$ halten, sondern auch die Elutionslösungen nach Einstellung ihrer Carbonatkonzentrationen zurückführen kann.

Die Ausführung des Verfahrens B, b geschieht unter Verwendung der folgenden Konzentrationen:

Ammoniumcarbonat 1,1 bis 1,4 Mol
Alkalibicarbonat
(im allgemeinen Natrium) . . . 0,3 bis 0,9 Mol

Der Gehalt an $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ beträgt vorzugsweise ungefähr 1,4 Mol; der an NaHCO_3 hängt vom gewünschten Ergebnis ab: wenn man eine rasche Lösung wünscht, liegt er vorteilhafterweise beim Maximalgehalt, d. h. bei ungefähr 0,9 Mol, wobei gegebenenfalls von 35 bis 40°C (Temperatur im Austauscher) bis auf 0 bis 10°C abgekühlt wird, um die Kristallisation hervorzurufen. Der höhere Anteil an NaHCO_3 erhöht praktisch die Löslichkeit auf das Maximum, da sich ein Tripelkomplex von Natriumammoniumuranyltricarbonat bildet.

Im folgenden werden an Hand von Versuchen verschiedene Beispiele von Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Elution von Uran gegeben.

Die verschiedenen, im folgenden erwähnten Versuche wurden durchgeführt mit Kolonnen, die mit 0.11 eines vernetzten Polystyrolkunstharzes mit quaternären Ammoniumgruppen, Amberlite IRA 400, gefüllt waren. Dieses Austauscherharz wurde mit einer uranhaltigen Lösung gesättigt, die durch alkalische Kapillarauslaugung von Schiefen aus Teufelsloch

gewonnen war; diese Lösung ist wie folgt gekennzeichnet:

Urangehalt 0,1 g/l
 Natriumcarbonatgehalt 7 g/l
 pH 10,6

Nach der Sättigung wurden die Kolonnen mit dem 5fachen Volumen der Kolonne an entsalztem Wasser gewaschen und anschließend eluiert.

Die verschiedenen Eluatfraktionen zeigten die in der folgenden Tabelle aufgeführten Urangehalte, ausgedrückt in Gramm:

Eluatvolumen cm ³	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
	NH ₄ HCO ₃ 1,2 Mol	NaHCO ₃ 1 Mol	NH ₄ HCO ₃ 0,3 Mol (NH ₄) ₂ CO ₃ 1,1 Mol	NaHCO ₃ 0,3 Mol (NH ₄) ₂ CO ₃ 1,4 Mol	NaHCO ₃ 0,3 Mol (NH ₄) ₂ CO ₃ 1,4 Mol + U 3,6 g/l
50	0,0	0,00	0,00	0,04	0,00
100	4,02	6,60	9,03	13,00	} 36,50
150	20,31	13,20	21,60	38,10	
200	21,30	16,40	17,91	21,02	} 20,95
250	14,13	13,95	11,90	6,75	
300	8,52	9,50	7,31	2,15	} 10,50
350	6,20	6,10	4,80	0,85	
400	5,35	4,90	3,22	0,46	} 7,20
450	4,51	3,90	2,73	0,30	
500	4,60	3,10	1,81	0,09	} 5,90
550	2,27	2,35	1,10	0,03	
600	2,25	2,00	0,75	0,01	} 4,02
650	1,25	1,85	0,38	0,00	
700	0,69	1,65	0,19		} 3,85
750	0,38	1,55	0,13		
800	0,24	1,45	0,05		} 3,70
850	0,15	1,20	0,03		
900	0,09	0,95	0,01		3,60

Es sei bemerkt, daß das Beispiel 1 nur zum Vergleich aufgeführt ist, da die Elution durch NH₄HCO₃ sehr langsam verläuft und dem Bicarbonat stets eine bestimmte Menge Carbonat beigemischt ist.

Die Erhöhung der Temperatur der Elutionslösung bringt nur eine sehr geringe Verbesserung der Elutionsgeschwindigkeit.

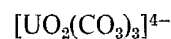
In den Beispielen 1, 3, 4 und 5 erhält man nach der Elution ein Kristallinat von sehr reinem Ammoniumuranyltricarbonat. Durch einfaches Erhitzen dieser Verbindung erhält man reduziertes (niedriges) sinterbares Uranoxyd (da infolge der Selbstzersetzung des durch die Zersetzung des Salzes erzeugten Ammoniak eine reduzierende Atmosphäre vorliegt).

Eine Analyse dieser Niederschläge gab nach Umwandlung in UO₂ durch Erwärmen auf 250°C beispielsweise folgende Werte:

Ca 100 ppm
 Al, Mg, Cr 10 ppm
 Si, B 5 ppm
 Mn, Cu 2 ppm
 Li 1 ppm

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Extraktion von Uran aus einer verdünnten, das Uran in Form des anionischen Komplexes



enthaltenden Lösung, wobei das Uran auf einem stark basischen Austauscherharz fixiert und anschließend eluiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution mittels einer wässrigen Elutionslösung, die ein Alkalibicarbonat und Ammoniumcarbonat, vorzugsweise in einem größeren Molanteil als das Alkalibicarbonat, enthält, bewirkt, das Uran durch Abkühlen der Lösung in Form von



ausgefällt und die erhaltene Lösung nach Einstellung ihrer Carbonatgehalte auf den Ursprungswert in die Elution zurückgeführt wird.

7

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elutionslösung 1,1 bis 1,4 Mol, insbesondere ungefähr 1,4 Mol, Ammoniumcarbonat und 0,3 bis 0,9 Mol, insbesondere ungefähr 0,3 Mol, Alkalibicarbonat enthält.

8

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällung des Urans in Form von $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

5 durch Abkühlung der Elutionslösung begünstigt wird.