



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 245 592 A1

4(51) B 01 J 41/12
 B 01 D 15/04
 C 08 F 8/32
 C 08 F 220/10
 C 22 B 60/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

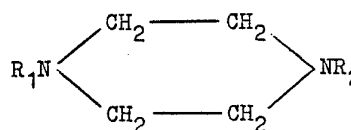
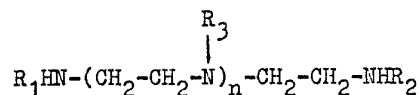
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 285 969 2 (22) 07.01.86 (44) 13.05.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
 (72) Krauß, Dieter, Dipl.-Ing.; Gang, Brigitte, Dipl.-Chem.; Wagnitz, Petra, Dipl.-Chem.; Feistel, Lothar, Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien

(57) Es wird ein Verfahren zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien an Anionenaustauschern mit hohem Aufnahmevermögen für Uranium, besonders in stärker schwefelhaltigen Lösungen, beschrieben. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Anionenaustauscher eingesetzt werden, die durch Umsetzung von vernetzten Acrylsäurealkylestercopolymeren mit Polyaminen der allgemeinen Formeln I und II, worin R_1 , R_2 , R_3 – gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Wasserstoff und n – eine ganze Zahl mit $0 \leq n < 8$ bedeuten, oder mit Gemischen aus 2 oder mehreren derartigen Polyaminen hergestellt werden. Derartige Anionenaustauscher weisen bei gutem kinetischen Verhalten im anwendungstechnisch gewünschten stark schwefelsauren Medium Sorptionskapazitäten für Uranium auf, welche höher liegen, als bei den entsprechenden kommerziellen für die Uraniumgewinnung entwickelten stark basischen Anionenaustauschern. Formeln I und II

Formel IFormel II

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien, **gekennzeichnet dadurch**, daß Anionenaustauscher verwendet werden, die durch Aminolyse von vernetzten durch Suspensionspolymerisation mit oder ohne Zusatz von Quell- und/oder Fällmitteln hergestellten (Methyl)-acrylsäurealkylestercopolymeren mit Polyaminen der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin R_1, R_2, R_3 — gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Wasserstoff und n — eine ganze Zahl sind $0 \leq n < 8$ bedeuten, oder Gemischen aus 2 oder mehreren derartigen Polyaminen hergestellt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien unter Verwendung von Anionenaustauschern mit hohem Sorptionsvermögen für Uranium. Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Hydrometallurgie des Urans und allgemein zur selektiven Uraniumabtrennung, -reinigung oder -konzentrierung aus wäßrigen Medien anwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Uranausbringung aus schwefelsauren Laugungslösungen, der hauptsächlichsten Form des hydrometallurgischen Aufschlusses von Uranerzen, erfolgt mit Anionenaustauschern bei Verfahrensausbeuten um 90%. Hierbei wird das Uranium in Form seiner Sulfatkomplexe weitgehend selektiv in Konkurrenz zu anderen Anionen gebunden und kann anschließend eluiert werden, wobei gleichzeitig eine Aufkonzentrierung des Urans um das 10- bis 40fache erfolgen kann. Bei ebenfalls möglichen Extraktionsverfahren funktionieren die als Extraktionsmittel verwendeten Alkylamine wie Anionenaustauscher und bilden in der organischen Phase lösliche Anlagerungskomplexe. Gegenwärtig beruhen alle technischen Verfahren der Urangewinnung ausschließlich auf diesen festen oder flüssigen Ionenaustauschern, da nur sie die Forderung erfüllen, ihr Sorptionsvermögen im Gegensatz zu Kationenaustauschern auch bei hohen Salzkonzentrationen und niedrigen pH-Werten in der Lösung zu behalten.

Unter den Anionenaustauscherprozessen, die am häufigsten zur Uraniumabtrennung verwendet werden, sind jene von größter Bedeutung, bei denen das Uranium an stark basischen Anionenaustauschern auf Basis vernetzter Styrencopolymere sorbiert wird. Hierzu sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt, wie sie zum Beispiel in „Chemiker-Zeitung“ **102** (1978), S. 99 für Austauscher mit Pyridiniumgruppierungen, Trialkylammonium- oder Hydroxyalkyldialkylammoniumgruppen beschrieben sind. Ein Nachteil der Verfahren mit diesen Harztypen ist, daß ihr maximales Aufnahmevermögen für die Uransulfatkomplexe bei pH-Werten von etwa 3 bis 4 liegt, während die pH-Werte in der Laugungslösung bzw. Erztrübe sich bei saurer Laugung oftmals nur auf Werte um 0,5 einstellen.

Kann man die Uransorption bei pH-Werten kleiner 1,5 durchführen, ist weiterhin günstig, daß unter diesen Bedingungen andere Metalle, wie Ni, Fe, Al oder Mg, die bei saurer Laugung von Uranerzen als unerwünschte Nebenbestandteile mit in Lösung gehen, nicht sorbiert werden.

Die Verwendung von schwach basischen Anionenaustauschern für die selektive Uransorption ist ebenfalls bekannt, so werden in GB-PS 848764 Uraniumverbindungen an schwach basischen Austauschern in Plattenform auf Basis von mit Hexamethyldiamin behandelten Polyvinylchloriden sorbiert. Auch die Umsetzung von PVC-Granulaten mit Polyaminen ist beschrieben (DE-AS 1570432).

Für solche Strukturen wurden jedoch Abbaureaktionen an den funktionellen Gruppen und hydrolytische Unbeständigkeit nachgewiesen, woraus unbefriedigende Anwendungseigenschaften in Verfahren zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien resultieren können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien unter Verwendung von Anionenaustauschern, die gegenüber bekannten Anionenaustauschern ein höheres Sorptionsvermögen für Uranium speziell im stärker sauren Gebiet aufweisen, was für die hydrometallurgische Anwendung besonders von Vorteil ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, Anionenaustauscher mit solchen Eigenschaften zu finden, welche ein hohes Sorptionsvermögen für Uranium aus wäßrigen Medien, besonders im stärker sauren Bereich, aufweisen. Für die praktische Anwendung solcher Anionenaustauscher in Verfahren besonders in schwefelsauren Lösungen zu untersuchen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Anionenaustauscher, die durch Umsetzung geeigneter Polymerisate auf Basis einer vernetzten Acrylatmatrix mit Polyaminen der allgemeinen Formeln I und II (siehe Formelblatt), worin

R_1, R_2, R_3 — gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Wasserstoff und

n — eine ganze Zahl mit $0 \leq n < 8$

bedeuten, oder mit Gemischen aus 2 oder mehreren derartigen Polyaminen bei Temperaturen von 120 bis 180°C in einem Zeitraum von 2 bis 12 Stunden hergestellt werden, diese Eigenschaften aufweisen. Die Herstellung solcher Anionenaustauscher erfolgt nach den bekannten Verfahren der Polymerisation und Aminolyse.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung findenden Anionenaustauscher beruhen auf Polymeren, die bevorzugt durch die Methode der radikalischen Polymerisation erhalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf derartige Polymerisate beschränkt, jedoch weisen die hierbei anfallenden perlförmigen Produkte gegenüber Bruchstücken oder andersartigen Endproduktformen die günstigsten anwendungstechnischen Eigenschaften bei der Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien in Säulen- oder Rührprozessen auf. Geeignete Polymerisate im erfindungsgemäßen Sinne sind bevorzugt die Copolymerisate von Methyl- bzw. Ethylestern der Acryl- bzw. Methacrylsäure. Zur Vernetzung dient vorzugsweise Divinylbenzen, auch andere Substanzen mit mehreren polymerisationsfähigen Bindungen wie Trivinylbenzen, Diphenyldivinylmethan, Dimethacrylate wie Ethylenglykoldimethacrylat, sind als brückenbildendes Comonomer prinzipiell geeignet. Der Gehalt des Vernetzungsmittels kann in weiten Grenzen schwanken, bevorzugt wird jedoch ein Gehalt von 1 bis 20 Ma.-%, bezogen auf das gesamte zur Polymerisation eingesetzte Gemisch. Der Zusatz von Quell- und/oder Fällmitteln, die sich bei der radikalischen Polymerisation inert verhalten, kann in bekannter Weise zur Erzielung einer Porosität ausgenutzt werden. Die Wahl der einzusetzenden Kornfraktion erfolgt zweckmäßigerweise so, daß die Anionenaustauscher, die im Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, Korndurchmesser von 0,1 bis 2,0 mm aufweisen. Für spezielle Anwendungen sind feinkörnige oder vermahlene Produkte ebenfalls herstellbar.

Die für die Synthese der Anionenaustauscher, die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, verwendeten Polyamine sind Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II, worin R_1, R_2, R_3 — gleiche oder verschiedene Alkylreste oder Wasserstoff und $0 \leq n < 8$ bedeuten. Als Substituenten R_1, R_2, R_3 sind bevorzugt kurzkettige Alkylreste wie Methyl- oder Ethylreste geeignet, denn damit wird ein optimaler Umsatz an der Polymermatrix erreicht.

Durch die beschriebene Umsetzung gelangt man zu Produkten, die mechanisch, osmotisch und hydrolytisch sehr beständig sind. Ihre wichtigste Eigenschaft ist jedoch ihre ausgeprägte Fähigkeit, Uraniumverbindungen, speziell Uransulfatkomplexe, aus stärker schwefelsauren Lösungen mit höherer Kapazität aufzunehmen, als dies mit bekannten Anionenaustauschern der Fall ist, wobei gleichzeitig ein gutes kinetisches Verhalten zu verzeichnen ist. Diese Tatsache ist insofern überraschend, da die wichtigsten technisch genutzten Uraniumgewinnungsverfahren auf der Verwendung von stark basischen Harzen beruhen.

Die für die Umsetzung zu den Anionenaustauschern des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen Reaktionsbedingungen sind so zu wählen, daß ein maximaler Umsatz zu den gewünschten Gruppierungen erreicht wird. Dies ist im bevorzugten Temperaturbereich von 120 bis 180°C bei 2 bis 10 molarem Überschuß an Polyamin und bei einer Reaktionszeit von 2 bis 12 Stunden realisierbar.

Infrarotspektroskopisch, elementaranalytisch durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes und titrimetrisch über den Gehalt an anionenaustauschfähigen Gruppen ist die Vollständigkeit der Aminolysereaktion nachweisbar.

Die Entfernung des Urans aus schwefelsauren wäßrigen Medien erfolgt entweder im Säulenverfahren, indem die Uranium enthaltenden Lösungen über eine mit den Ionenaustauschern der vorliegenden Erfindung gefüllte Säule filtriert werden, oder im sogenannten Batch-Verfahren, wo der Anionenaustauscher in die Uranium enthaltende Lösung, die sich in einem beliebigen Gefäß befinden kann, eingebracht und dort bis zur Einstellung des gewünschten Austauschzustandes belassen wird.

Durch diese beiden Verfahrensweisen können Verfahren zur Ausbringung von Uranium aus wäßrigen Medien sowohl im Laboratoriums- als auch großtechnischen Maßstab gestaltet werden. Beide Methoden sind verbreitet, es können also für Ionenaustauschprozesse bereits bekannte technische Lösungen verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Medien ist somit durch die Verwendung von Anionenaustauschern, die gegenüber bekannten Anionenaustauschern besonders in stärker schwefelsauren Medien ein höheres Sorptionsvermögen für Uranium aufweisen, gekennzeichnet.

Diese wertvolle Eigenschaft ist gepaart mit einem guten kinetischen Verhalten in diesen Medien.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ist die Tatsache, daß die zum Einsatz gelangenden Ionenaustauscher mit nur einer einzigen polymeranalogen Reaktion erhalten werden, die großtechnisch verwendeten Anionenaustauscher auf Basis von Styren-DVB-Copolymeren hingegen müssen nach dem Polymerisationsschritt vor dem Einbringen der Amingruppierung noch einer zusätzlichen Chlormethylierungsreaktion mit allen verbundenen verfahrenstechnischen und ökologischen Problemen unterworfen werden.

Die sich zwangsläufig auf Grund der im Vergleich mit Anionenaustauschern auf Basis einer aromatischen Matrix geringeren Molmasse ergebende höhere erreichbare Sorptionskapazität für Uranium pro Masseinheit Austauscherharz ist ein weiterer Vorteil von den in der vorliegenden Erfindung zur Entfernung von Uranium aus wäßrigen Lösungen verwendeten Produkten.

Anhand von einigen Beispielen sollen die Vorteile der Verwendung von Anionenaustauschern des erfindungsgemäßen Verfahrens demonstriert werden. Zum Vergleich werden in der zusammenfassenden Tabelle die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Anionenaustauscher mit kommerziell verfügbaren und für die Uraniumgewinnung entwickelten Typen verglichen, die dem bisherigen Stand der Technik entsprechen. Die Vorzüge der ersteren werden besonders in stärker schwefelsauren Medien deutlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Durch Umsetzung von 1 Mol eines durch radikalische Suspensionspolymerisation von Acrylsäuremethylester mit 6 Ma.-% Divinylbenzen bei Anwesenheit von 17 Ma.-% Inertmittel hergestellten und an der Luft getrockneten Copolymerisates mit 5 Mol Aminoethylpiperazin wurde ein schwach basischer Anionenaustauscher mit einem Gehalt von 5,35 mmol/g schwach basischer Gruppen und einem Wassergehalt von 55% erhalten. Zur Untersuchung der Uransorption werden 10 ml dieses Produktes in der Chloridform mit Lösungen der folgenden Zusammensetzung in Kontakt gebracht:

Lösung I: 1 g/l Uranium als Uranyl Nitrat
 4 g/l konzentrierte Schwefelsäure
 50 g/l Kaliumsulfat
 pH-Wert 1,8

Lösung II: 1 g/l Uranium als Uranyl Nitrat
40 g/l konzentrierte Schwefelsäure
50 g/l Kaliumsulfat
pH-Wert 0,4

Während einer Kontaktzeit von einer Stunde wird öfters geschüttelt und anschließend die Sorptionskapazität dieses Anionenaustauschers für Uranium bestimmt. Sie beträgt beim Kontakt mit Lösung I 27,9 g/l Austauscher und mit Lösung II 19,8 g/l Austauscher.

Beispiel 2

Die Uraniumsorptions wird analog Beispiel 1 an einem Anionenaustauscher untersucht, der durch Aminolyse eines 7,5 Ma.-% Divinylbenzen enthaltenden Acrylsäuremethylestercopolymerisates mit einem Gemisch aus 85 Ma.-% Aminoethylpiperazin und 15 Ma.-% Piperazin hergestellt worden ist. Die Aminmenge wurde im 8 molaren Überschuß eingesetzt, als Reaktionsbedingungen wurden 170°C und 4 Stunden gewählt. Das nach Aufarbeitung erhaltene Produkt weist einen Gehalt an schwach basischen Gruppen von 4,60 mMol/g und einen Wassergehalt von 46% auf. Seine Uraniumkapazität beträgt aus Lösung I 28,4 g/l Austauscher und aus Lösung II 21,5 g/l Austauscher.

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wird die Uraniumsorptions an einem Anionenaustauscher untersucht, zu dessen Herstellung 5 Mol eines vernetzten Acrylsäureester-Divinylbenzen-Copolymeren, das zusätzlich 40 Ma.-% Acrylnitril enthält und einen Vernetzergehalt von 7 Ma.-% aufweist, mit 30 Mol Aminoethylpiperazin versetzt und bei 180°C im Verlaufe von 9 Stunden umgesetzt wurden. Der Anionenaustauscher enthielt eine Menge an schwach basischen Gruppen von 5,20 mMol/g und hatte einen Wassergehalt von 48%.

Die Uraniumkapazität dieses Harzes beträgt 23,5 g/l Austauscher aus Lösung I und 17,0 g/l Austauscher aus Lösung II.

Beispiel 4

Für die Untersuchung der Uraniumsorptions analog Beispiel 1 wird ein schwach basischer Anionenaustauscher verwendet, der durch Umsetzung von 1 Mol des bereits in Beispiel 1 verwendeten vernetzten Acrylsäuremethylesterpolymerisates mit 4,5 Mol Triäthylentetramin bei einer Temperatur von 160°C im Verlaufe von 8 Stunden hergestellt wurde. Der Anionenaustauscher enthielt 7,40 mMol/g schwach basische Gruppen und hatte einen Wassergehalt von 59%. Seine Uraniumkapazität beträgt aus Lösung I 29,4 g/l Austauscher und aus Lösung II 26,4 g/l Austauscher.

Beispiel 5

Die Sorption von Uranium wird analog Beispiel 1 an einem schwach basischen Harz durchgeführt, welches durch Aminolyse eines 4,5 Ma.-% Divinylbenzen enthaltenden Acrylsäuremethylestercopolymerisates mit dem 5 molaren Überschuß Tetraäthylenpentamin in Form einer 85%igen wäßrigen Lösung bei einer Temperatur von 165°C während einer Kontaktzeit von 10 Stunden hergestellt wurde. Dieses Produkt enthielt 6,9 mMol/g schwach basische Gruppen und hatte einen Wassergehalt von 56%.

Seine Urankapazität beträgt aus Lösung I 33,3 g/l Austauscher und aus Lösung II 24,1 g/l Austauscher.

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wird ein Anionenaustauscher für die Sorption von Uranium verwendet, der durch Umsetzung des gleichen Polymeren, wie in Beispiel 1, mit dem 5 molaren Überschuß eines Gemisches von Aminoethylpiperazin und Triäthylentetramin im Verhältnis 1:4 Masseteilen bei einer Temperatur von 130°C im Verlaufe von 6 Stunden erhalten wurde. Der schwach basische Anionenaustauscher enthält 5,53 mMol/g Harz schwach basische Gruppen und nimmt Uranium aus Lösung I in einer Menge von 24,4 g/l Austauscher und aus Lösung II in einer Menge von 18,2 g/l Austauscher auf.

Tabelle:

Anionenaustauscher	Lösung (Zusammensetzung vgl. Beispiel 1)	Uraniumkapazität (g Uranium pro l Austauscher)
kommerzieller Typ, stark basisch, mit quaternären Trimethylammoniumgruppen	I II	25,3 4,5
kommerzieller Typ, stark basisch, mit Pyridiniumgruppen	I II	18,6 11,6
kommerzieller Typ, stark basisch mit quaternären Dimethylhydroxyethylammo- niumgruppen	I II	29,2 7,5

Anionenaustauscher	Lösung (Zusammensetzung vgl. Beispiel 1)	Uraniumkapazität (g Uranium pro l Austauscher)
gemäß Beispiel 1	I	27,9
	II	19,8
gemäß Beispiel 2	I	28,4
	II	21,5
gemäß Beispiel 3	I	23,5
	II	17,0
gemäß Beispiel 4	I	29,4
	II	26,4
gemäß Beispiel 5	I	33,3
	II	24,1
gemäß Beispiel 6	I	24,4
	II	18,2

2819

Formelblatt