
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8002956

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het winnen van uranium uit een onzuiver fosforzuur.**
- ⑤1 Int.Cl³: C01G43/00, C01B25/46, C22B60/02.
- ⑦1 Aanvrager: Rhone-Poulenc Industries te Parijs.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8002956.
- ②2 Ingediend 21 mei 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 22 mei 1979.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7912957 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 25 november 1980.

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

Werkwijze voor het winnen van uranium uit een onzuiver fosforzuur.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het winnen van uranium aanwezig in een fosforzuur en meer in het bijzonder op het winnen van uranium uit een fosforzuur, verkregen langs de natte weg door middel van vloeistof/vloeistofextractie.

5 Het is bekend uranium te winnen uit waterige oplossingen die het in geringe concentraties bevatten, door het te scheiden van de andere soorten (eventueel waardevolle) bestanddelen van de behandelde mineralen met behulp van een samenstel van vloeistof/vloeistofextracties en chemische behandelingen ten doel hebbend het
10 uranium te isoleren en het te winnen in de vorm van het oxyde U_3O_8 van hoge zuiverheid, bruikbaar als kernsplijtstof. Deze werkwijzen worden toegepast voor het terugwinnen bij mineralen zoals fosfaatrots, waarbij voorts fosforzuur ontstaat of bij mineralen van verschillende oorsprong met een meer of minder hoog gehalte aan uranium dat meestal aanwezig is in de vorm van oxyden. De werkwijze om-
15 vat in het algemeen de behandeling van het mineraal met behulp van een sterk en geconcentreerd zuur zoals zwavelzuur, fosforzuur, chloorwaterstofzuur of salpeterzuur voor het verschaffen van een waterige oplossing die uranylionen bevat in zeer sterk verdunde
20 toestand tezamen met andere verontreinigende ionen, waaruit men het uranium wint.

Een typisch voorbeeld van een werkwijze voor het winnen van uranium aanwezig in fosforzuren van de natte weg, is beschreven in Amerikaans octrooischrift 3.711.591. Deze werkwijze valt uiteen
25 in twee achtereenvolgende extractiecyclussen. Bij de eerste cyclus van deze werkwijze wordt uranium met de valentie 6 aanwezig in het onzuivere fosforzuur geëxtraheerd met behulp van een eerste organische extractiefase omvattend een inert verdunningsmiddel, een primair extractiemiddel nl. di-(2-ethylhexyl)fosforzuur en een syner-

gistisch extractiemiddel nl. trioctylfosfineoxyde bij gekozen concentraties in het verdunningsmiddel. Na scheiding van de fasen wordt het verontreinigde aan uranium uitgeputte zuur naar de fosforzuurconcentreringsseenheid geleid, terwijl de met uranium(VI) beladen organische fase wordt behandeld met een waterige fosforzuuroplossing, met een matig debiet, die een reductiemiddel op basis van metallisch ijzer of ijzer(II)zout bevat, waardoor het uranium(IV) in de waterige fase wordt geherextraheerd. De aan uranium uitgeputte organische fase wordt na scheiding van de fasen naar de extractie van het onzuivere zuur gerecirculeerd.

Bij de tweede cyclus van deze werkwijze behandelt men de boven verkregen aan uranium en ijzer rijke waterige fosforzuuroplossing, na heroxydatie van het uranium tot de waardigheid 6, met behulp van een tweede organische extractiefase van dezelfde aard als de eerste, waardoor men een met uranium(VI) beladen organische fase verkrijgt alsmede een uitgeputte waterige fase die men naar de herextractie van de eerste cyclus recirculeert of naar de fosforzuurconcentreringsseenheid leidt. De voorgaande organische fase wordt gewassen met water en vervolgens wordt zij behandeld om er het uranium uit terug te winnen door neerslaan in de vorm van uraniumammoniumcarbonaat (AUT). De aan uranium uitgeputte verkregen organische fase wordt gerecirculeerd.

De industriële exploitatie van deze werkwijze houdt in, dat voor het doelmatig herextraheren van het uranium uit de eerste extractiefase de concentratie aan ijzer in de waterige fosforzuuroplossing betrekkelijk hoog moet zijn, van de orde van $15 - 30 \text{ g/dm}^3$ waterige oplossing. Onder die omstandigheden en ondanks een zeer geringe extractie van het ijzer door de organische fase van de tweede cyclus bevat het verkregen uranium belangrijke hoeveelheden ijzer die tot 4 - 5% kunnen bedragen. Er is aldus behoefte aan een verbeterde werkwijze waarmee het mogelijk is uranium te verkrijgen dat in hoofdzaak vrij is van ijzer onder rendeerbare economische omstandigheden.

Doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een verbeterde werkwijze voor het winnen van uranium(VI) dat aan-

wezig is in een verontreinigd fosforzuur omvattend in een eerste
cyclus het behandelen van het verontreinigde zuur met behulp van
een eerste organische extractiefase omvattend een dialkylfosfor-
zuur, een trialkylfosfineoxyde en een inert verdunningsmiddel ge-
volgd door het scheiden van de fasen; het behandelen van de voor-
gaande met uranium beladen organische fase met behulp van een water-
rige fosforzuuroplossing, die ijzerionen (II) bevat, waardoor men
het uranium(IV) in genoemde waterige fase extraheert, gevolgd door
het scheiden van de fasen en het recirculeren van de uitgeputte
organische fase naar de extractie van het verontreinigde zuur; in
een tweede cyclus het behandelen van de voorgaande waterige fase
na oxydatie met behulp van een tweede extractiefase omvattend een
inert verdunningsmiddel, een dialkylfosforzuur en eventueel een
synergistisch extractiemiddel zoals een trialkylfosfineoxyde, di-
butylbutylfosfonaat of een trialkylfosfaat waardoor men na schei-
ding van de fasen een aan uranium uitgeputte waterige fase en een
met uranium beladen organische fase wint uit welke laatste men het
uranium wint na wassen met water en vóór het recirculeren van deze
tweede extractiefase, met het kenmerk, dat voor het wassen met wa-
ter genoemde met uranium beladen organische fase wordt behandeld
met een gezuiverde waterige fosforzuuroplossing die in hoofdzaak
vrij is van ijzer, welke oplossing afkomstig is van een wassing
met water van de organische extractiefase van de eerste cyclus tus-
sen de extractietrap van het verontreinigde zuur en de trap van de
herextractie van het uranium en na te zijn geconcentreerd.

De uitvinding wordt nader toegelicht onder verwijzing naar
de tekening. Het verontreinigde fosforzuur wordt typisch voorge-
steld door een ruw fosforzuur van de natte weg verkregen door ont-
sluiten van fosfaatrots met zwavelzuur. Na affiltreren van het gips
ondergaat de ruwe fosforzuurvloeistof ingebracht via de leiding (1)
gewoonlijk bij (2) bekende voorbehandelingen van stabiliseren, con-
centreren enz., waarbij zij uittreedt bij (3) bij een P_2O_5 gewichts-
concentratie van gewoonlijk tussen 25 en 40%, terwijl het gehalte
aan uranium gewoonlijk tussen 80 en 250 mg/dm³ en het gehalte aan
ijzer van de orde van 3 - 10 g/dm³ bedraagt. Het voorgaande zuur
voedt een extractiezone (4) in het algemeen bestaande uit een batte-

rij mixers-afschers, van een van vulstoffen voorziene of gepul-
seerde kolom in tegenstroom of gelijkstroom van een eerste organi-
sche extractiefase binnentredend via (5) en circulerend in gesloten
kringloop. De verhouding van het debiet van het verontreinigde
5 zuur tot dat van de organische fase, bedraagt in het algemeen tus-
sen 0,5 en 5 en ligt in het algemeen in de buurt van 2. Deze eerste
organische extractiefase omvat een bekend inert organisch verdun-
ningsmiddel zoals kerosine, een hoofdextractiemiddel, gekozen uit
di(alkyl)fosforzuren en een synergistisch extractiemiddel, gekozen
10 uit trialkylfosfineoxyden. In het algemeen geeft men de voorkeur
aan het gebruik van di(2-ethylhexyl)fosforzuur (H D E H P) en tri-
octylfosfine (TOPO). De concentratie van de extractiefase aan
HDEHP ligt in het algemeen tussen 0,1 M en 1,5 M, en bij voorkeur
in de buurt van 0,5 M. De concentratie van de fase aan TOPO ligt
15 in het algemeen tussen 0,05 M en 0,5 M, bij voorkeur in de buurt
van 0,125 M.

Aan de uitgang van de zone (4) wint men bij (6) een aan ura-
nium uitgeputte fosforzuuroplossing en bij (7) een met uranium(VI)
beladen organische fase. De organische stroom voedt vervolgens een
20 waszone (8) bestaande uit een of meerdere mixers-afschers waar-
in zij wordt gewassen met behulp van een waterige oplossing (9) ver-
kregen als nader zal worden verklaard. Volgens een andere variant
is de stroom (9) toegevoerd bij (8) zuiver water. De verhouding van
het debiet van de stroom (9) tot die van de stroom (7) ligt in het
25 algemeen tussen 1/100 en 1/10, en bij voorkeur in de buurt van 1/50.
De zone (8) verlaat een waterige wasoplossing die verrijkt is aan
fosforzuur en nagenoeg geen ijzer bevat. Zijn gehalte aan ijzer ligt
gewoonlijk niet boven 30 mg/dm³. De stroom (10) wordt vervolgens
behandeld als beneden aangegeven bij de beschrijving van de tweede
30 cyclus. De zone (8) verlaat eveneens de organische stroom (11) die
een zone (12) voor herextractie van het uranium voedt, gewoonlijk
omvattend een batterij mixers-afschers, een gepulseerde of van
vulstof voorziene kolom waarin zij in tegenstroom of in gelijk-
stroom wordt behandeld met een waterige fosforzuuroplossing (13)
35 die ijzer(II)ionen bevat, waarbij de verhouding van het debiet van

de stroom (13) tot die van de stroom (11) in het algemeen ligt tussen 0,015 en 0,1, en bij voorkeur in de buurt van 0,025. Het gewichtsgehalte aan P_2O_5 bedraagt in het algemeen tussen 28 en 45% en ligt bij voorkeur in de buurt van 35% en het gehalte aan ijzer(II)ion ligt in het algemeen tussen 10 en 40 g/dm³, en bij voorkeur in de buurt van 25 g/dm³. Volgens een geprefereerde variant wordt de stroom (13) verkregen door onttrekken van een deel van de aan uranium(VI) uitgeputte stroom verontreinigd zuur die de zone (4) verlaat, waarbij de ijzer(II)ionen worden verkregen door oplossen van metallisch ijzer toegevoerd via (14).

De zone (12) verlaat bij (15) een aan uranium uitgeputte organische fase die de gerecirculeerde (5) stroom vormt en bij (16) een aan uranium(IV) verrijkte waterige stroom die ijzerionen bevat. De stroom (16) voedt vervolgens een zone (17) waarin zij wordt ge-oxydeerd met behulp van een oxydatiemiddel zoals waterstofperoxyde, lucht of een chemisch middel zoals een chloraat ofwel door leiden in het anodecompartment van een van een scheider voorziene elektrolysecel onder een continue spanning, die zij verlaat bij (18) om de tweede cyclus binnen te treden.

In de tweede cyclus voedt de stroom (18) een extractiezone (20) bestaande uit een batterij mengers-afscheners tezamen met de stroom (21) van de tweede organische extractiefase. Deze tweede organische fase omvat gewoonlijk een inert verdunningsmiddel, een dialkylfosforzuur zoals HDEHP en eventueel een synergistisch extractiemiddel bij voorkeur TOPO. Echter kunnen de molaire concentraties van het hoofdextractiemiddel en het synergistische extractiemiddel in het inerte verdunningsmiddel belangrijk verschillen van die van de organische fase van de eerste cyclus. Gewoonlijk ligt nl. de concentratie aan HDEHP in de buurt van 0,3 M en de concentratie van TOPO bij voorkeur in de buurt van 0,075 M. De verhouding van het debiet van de stroom (18) tot de stroom (21) varieert gewoonlijk tussen 0,1 en 5, en ligt bij voorkeur in de buurt van 0,5.

Op dezelfde wijze brengt men in de zone (20) een waterige stroom (23) afkomstig van de zuiveringszone (25) zoals nader zal

worden verklaard en die fosforzuur, ijzerionen en uranium bevat. De zone (20) verlaat bij (22) een aan uranium uitgeputte waterige fase die algemeen de extractiezone (4) voedt en een organische stroom (24) beladen met uranium. De stroom (24) voedt vervolgens
5 een zuiveringszone voor ijzer (25), algemeen bestaande uit een batterij mengers-afschenkers, waarin zij wordt behandeld met een stroom (26) van een waterige fosforzuuroplossing verkregen door concentreren in de verdamper (27) van de stroom (10) afkomstig van de zone (8) voor het winnen van fosforzuur dat zeer weinig ijzer
10 bevat zoals eerder beschreven. In de verdamper (27) brengt men het gewichtsgehalte P_2O_5 van de stroom (8) op een waarde, algemeen liggend tussen 2 en 15% en bij voorkeur in de buurt van 10%, op een gehalte in de stroom (26) in het algemeen in de buurt van 30%, die noodzakelijk is in de batterij (25) voor het zuiveren van ijzer
15 van de organische stroom (24). De zone (25) omvat bij voorkeur 1 - 10 mengers-afschenkers en de verhouding van het debiet van de stroom (26) tot het debiet van de stroom (24) ligt tussen 0,025 en 0,3, en bedraagt bij voorkeur 0,1. De waterige zuuroplossing stroomt weg beladen met ijzer en uranium via (23) en voedt de zone (20) tezamen met de stroom (18). Na leiden door de zone (25) verlaat de organische stroom via leiding (28) verarmd aan ijzer, waarbij de gewichtsverhouding Fe/U in het algemeen kleiner is dan 0,4%.

De stroom (28) voedt vervolgens een waszone (29) omvattend verschillende mengers-afschenkers waarin zij wordt behandeld met
25 een stroom zuiver water (30), waardoor men een belangrijke fractie fosforzuur aanwezig in de stroom (28) terugwint. Het waswater uit-tredend bij (31) kan worden verenigd met het uitgeputte ruwe zuur ofwel kan de zone (8) voor het terugwinnen van het P_2O_5 van de eerste cyclus voeden en de stroom (9) vormen.

30 De gezuiverde en met uranium beladen organische fase treedt uit via (32) en zij wordt vervolgens onderworpen aan winning van het uranium. Volgens een geprefereerde variant behandelt men de stroom (32) met een oplossing van ammoniumcarbonaat in een toestel (33) met één trap, waardoor AUT neerslaat. Na scheiding van de fa-
35 sen filtreert men de waterige suspensie van AUT (34), calcineert de

koek voor het verkrijgen van U_3O_8 met een verhouding Fe/U kleiner dan 0,4%. De filtratiemoederloog wordt gerecirculeerd bij (35) na toevoeging van CO_2 en NH_3 voor het instellen van de sterkte van de oplossing in het toestel (33). De organische fase treedt uitgeput uit bij (36) en wordt gerecirculeerd naar de zone (20).

Met de werkwijze volgens de uitvinding is het mogelijk een uraniumoxyde te verkrijgen met grote zuiverheid aan ijzer door middel van een behandeling met een fosforzuur dat in hoofdzaak van ijzer is bevrijd in de loop van de tweede cyclus, welk gezuiverd zuur wordt afgenomen van de eerste cyclus zonder dat het nodig is een hoeveelheid van buitenaf toe te voeren.

Bij de onderhavige werkwijze is de temperatuur niet kritisch. Echter bedraagt zij in de praktijk gewoonlijk $20 - 60^{\circ}C$.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van onderstaand voorbeeld.

Voorbeeld:

Men brengt via (3) een voorbehandeld onzuiver fosforzuur bevattend 30% P_2O_5 , 110 mg/dm³ uranium en 8 g/dm³ ijzer in een batterij (4) van 5 mengers-afscheners met een debiet van 100 dm³/uur. Men brengt eveneens in de batterij (4) een stroom (5) van 50 dm³/uur van een gerecirculeerde organische fase met concentratie van 0,5 M HDEHP en 0,125 M TOPO. De verlatende waterige stroom (6) wordt naar de concentrering geleid. De organische stroom (7) bevat 160 mg/dm³ ijzer. Deze stroom wordt behandeld op één etage in een zone (8) voor terugwinning van P_2O_5 met behulp van een oplossing (9) van fosforzuur afkomstig van het wassen van de tweede cyclus met een debiet van 0,91 dm³/uur. Er treedt een stroom fosforzuur met 10% P_2O_5 uit en die 30 mg/dm³ ijzer bevat die men naar de verdamper (27) leidt ter verkrijging van een waterige stroom (26) bevattend 30% P_2O_5 en 120 mg/dm³ ijzer met een debiet van 0,25 dm³/uur. Van de zone (8) wordt de organische stroom geleid in de zone (12) voor het regenereren van uranium omvattend 4 mengers-afscheners waarin zij in tegenstroom wordt behandeld met een stroom (13) fosforzuur met 30% P_2O_5 en bevattend 25 g/dm³ ijzer(II)ionen met een debiet van 1,35 dm³/uur. De uitgeputte organische fase wordt naar de extractie-

gerecirculeerd en de uittredende waterige fase (16) bevat 6 g/dm^3 uranium. Na oxydatie met waterstofperoxyde wordt de waterige fase (18) tezamen met de waterige wasfase (23) behandeld in een batterij van 4 mixers-afschengers met een kerosinefase (21) met concentratie van 0,3 M HDEHP en 0,075 M TOPO met een debiet van $2,4 \text{ dm}^3/\text{uur}$. De daaruit voortvloeiende organische fase (24) bevat 170 mg/dm^3 ijzer en 4 g/dm^3 uranium. De uittredende waterige fase wordt naar de extractor van de eerste cyclus geleid.

Men behandelt vervolgens de organische fase (24) in een batterij van 6 mixers-afschengers met de eerder beschreven waterige fase (26). Hiervan is een organische fase (28) het gevolg, welke fase $3,4 \text{ g/dm}^3$ uranium en $1,3 \text{ mg/dm}^3$ ijzer bevat, zijnde een verhouding Fe/U in de buurt van 0,4%.

De fase (28) wordt vervolgens gewassen met zuiver water met een debiet van $0,91 \text{ dm}^3/\text{uur}$ in een batterij van 3 mixers-afschengers, waarbij het waswater (31) de batterij (8) van de eerste cyclus voedt. Uit de gezuiverde en gewassen fase (32) wint men vervolgens uranium in een toestel (33) omvattend een menger-afschenger met behulp van een waterige oplossing $2\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Aldus verkrijgt men na calcineren van het neerslag van AUT U_3O_8 met een verhouding Fe/U = 0,4%.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Werkwijze voor het winnen van uranium(VI) aanwezig in een verontreinigd fosforzuur omvattend in een eerste cyclus het behandelen van het verontreinigde zuur met behulp van een eerste organische extractiefase, omvattend een dialkylfosforzuur, een trialkylfosfineoxyde en een inert verdunningsmiddel, gevolgd door scheiden van de fasen, het behandelen van de met uranium beladen voorgaande organische fase met een waterige oplossing van fosforzuur die ijzer(II)ionen bevat, waardoor men uranium(IV) in genoemde waterige fase extraheert, gevolgd door het scheiden van de fasen en het recirculeren van de uitgeputte organische fase naar de extractie van het verontreinigde zuur, in een tweede cyclus het behandelen van de voorgaande waterige fase, na oxydatie, met een tweede extractiefase, omvattend een inert verdunningsmiddel, een dialkylfosforzuur en eventueel een synergistisch extractiemiddel, gekozen uit een trialkylfosfineoxyde, dibutylbutylfosfonaat of een trialkylfosfaat, waardoor men na scheiding van de fasen een aan uranium uitgeputte waterige fase en een met uranium beladen organische fase wint, waaruit men het uranium wint vóór het recirculeren van deze tweede extractiefase, met het kenmerk, dat vóór het winnen van het uranium in de tweede cyclus genoemde met uranium beladen tweede organische extractiefase wordt gewassen met een waterige oplossing van gezuiverd fosforzuur dat in hoofdzaak vrij is van ijzer, waarbij genoemde waterige oplossing afkomstig is van een wassen met water van de organische extractiefase van de eerste cyclus tussen de extractietrap van het verontreinigde zuur en de herextractietrap van het uranium en na haar te hebben geconcentreerd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de tweede organische extractiefase omvat een inert verdunningsmiddel, di-(2-ethylhexyl)fosforzuur en trioctylfosfineoxyde.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in de tweede cyclus na behandelen van de met uranium beladen organische extractiefase door de waterige oplossing van gezuiverd fosforzuur,

dat in hoofdzaak vrij is van ijzer en vóór het winnen van het uranium uit genoemde organische fase, deze wordt gewassen met zuiver water.

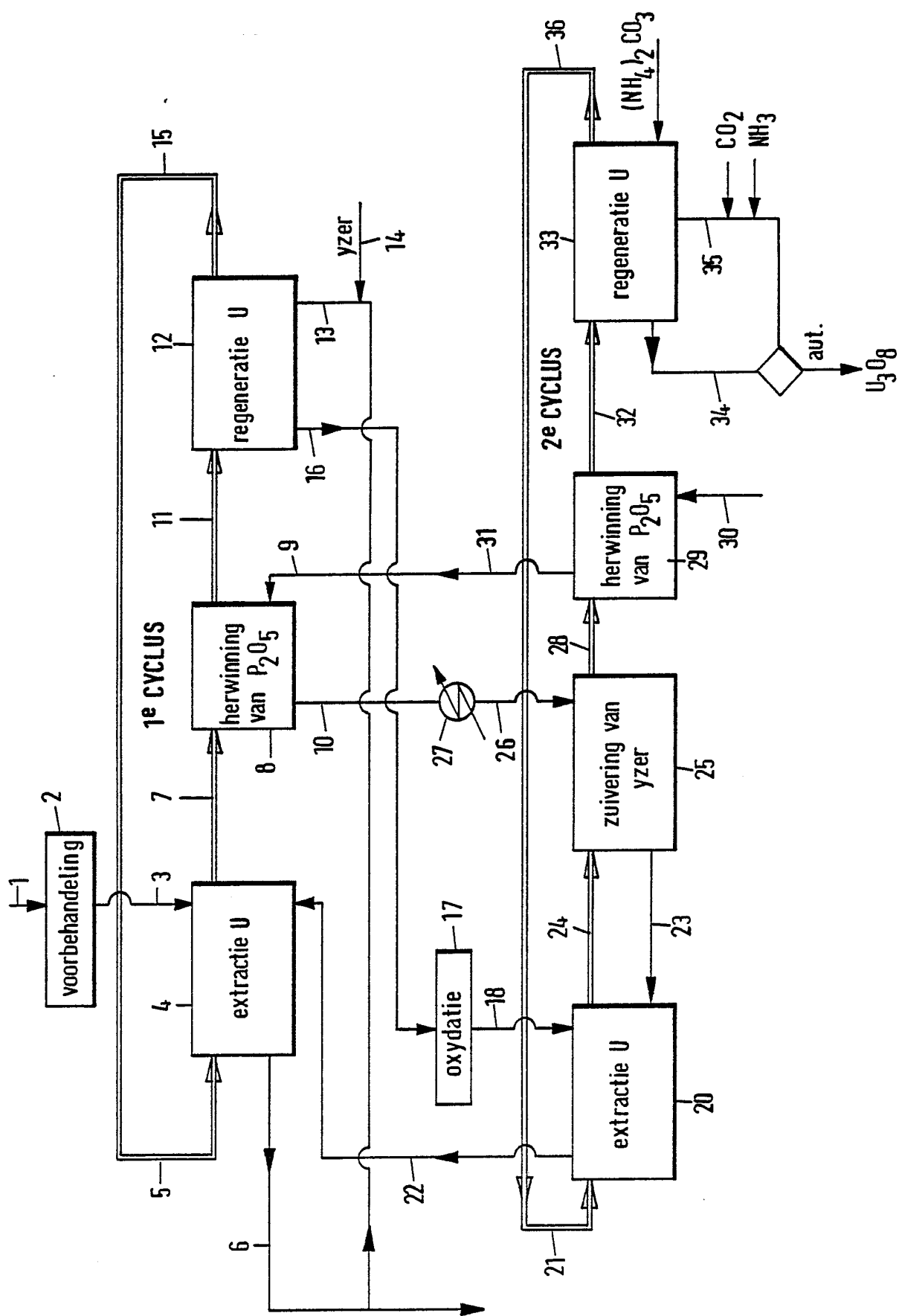
5 4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het met uranium beladen waswater van de organische extractiefase van de tweede cyclus wordt toegepast voor de waterige wasbehandeling van de met uranium beladen extractiefase van de eerste cyclus tussen de extractietrap van het verontreinigde zuur en de herextractietrap van het uranium.

10 5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 2, met het kenmerk, dat de waterwassing van de eerste cyclus wordt uitgevoerd met de waterige wasoplossing van de organische fase van de tweede cyclus vóór de winning van het uranium.

15 6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk, dat de waterige wasoplossing van de eerste cyclus wordt geconcentreerd tot een gewichtsgehalte P_2O_5 tussen 20 en 40%, bij voorkeur in de buurt van 30%, alvorens te worden gebruikt voor het behandelen van de met uranium beladen organische extractiefase van de tweede cyclus.

20 7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, met het kenmerk, dat men het uranium uit de gezuiverde organische fase van de tweede cyclus wint door neerslaan van AUT met behulp van een waterige oplossing die ammonium- en carbonaationen bevat.

25 8. Werkwijze volgens conclusies 1 - 7, met het kenmerk, dat men uranium terugwint uit een uranium bevattend fosforzuur verkregen langs de natte weg.



8002956