



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 245 368 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 / 285 968 4

(22) 07.01.86

(44) 06.05.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Krauß, Dieter, Dipl.-Ing.; Feistel, Lothar, Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Lorenz, Wilhelm; Voigt, Dietrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zum Abtrennen und Ausbringen von Uranium aus wäßrigen Medien

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen und Ausbringen von Uranium aus wäßrigen Medien. Es wurde gefunden, daß Uranium in Form seiner Uraniomsulfatkomplexe aus wäßrigen, speziell schwefelsauren Medien abgetrennt und ausgebracht werden kann, wenn in einem in der Ionenaustauschertechnologie gebräuchlichem Verfahren Anionenaustauscher eingesetzt werden, die durch Aminolyse von vernetzten, durch Suspensionspolymerisation mit oder ohne Zusatz von Quell- und/oder Fällmitteln hergestellten (Methyl)-acrylsäurealkylester-Copolymere mit Polyaminen aus der Reihe der Hydroxyethylpolyethylenpolyamine hergestellt werden. Diese Anionenaustauscher des erfindungsgemäßen Verfahrens besitzen bei gleichzeitig gutem kinetischen Verhalten in schwefelsauren Lösungen, besonders im stärker sauren Bereich, eine höhere Uraniumkapazität, als dies bei kommerziellen, speziell für die Uraniumsorption entwickelten stark basischen Anionenaustauschern der Fall ist.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zum Abtrennen und Ausbringen 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-)acrylsäurealkylester-Copolymere mit Polyaminen aus der Reihe der Hydroxyethylpolyethylenpolyamine hergestellt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen und Ausbringen von Uranium aus wäßrigen Medien mit Hilfe von Anionenaustauschern mit hohem Sorptionsvermögen für Uranium. Ein solches Verfahren kann erfolgreich in der Hydrometallurgie des Uraniums, zur Sorption aus schwefelsauren Laugungslösungen oder anderen uraniumhaltigen Medien angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Uraniumausbringung aus hydrometallurgischen Medien erfolgt hauptsächlich nach den Verfahren des Ionenaustausches und der Extraktion. Prinzipiell sind Kationen- und Anionenaustauscherharze geeignet. Bei schwefelsauren Aufschlüssen von Uraniumerzen, der hauptsächlichsten Form seiner Gewinnung, sind Kationenaustauscherharze kaum von praktischer Bedeutung, da an ihnen neben dem Uranium andere mehrwertige Ionen mitsorbiert werden und ihr Sorptionsvermögen für Uranium bei hohen Salzgehalten unbefriedigend ist. An löslichen Anionenaustauschern, langkettigen Alkylaminen, als auch an vernetzten Kunstharz-Anionenaustauschern jedoch wird das Uranium in Form seiner Sulfatkomplexe weitgehend selektiv in Konkurrenz zu anderen Anionen gebunden. Bei der anschließenden Rückgewinnung durch Reextraktion oder Elution, beispielsweise mit Säuren oder Chloridmedien findet neben der im Sorptionsschritt erfolgten Abtrennung und Reinigung des Uraniums noch eine Aufkonzentrierung um das etwa 10- bis 40fache statt.

Unter allen Anionenaustauschprozessen sind jene von größter Bedeutung, bei denen das Uranium an stark basischen Anionenaustauschern auf schwefelsauren Medien sorbiert wird.

Hierzu sind schon lange eine Vielzahl von Verfahren bekannt, wo Anionenaustauscherharze mit Pyridiniumgruppierungen, Trialkylammonium- oder Hydroxyalkyldialkylammoniumgruppen verwendet werden (Kernenergie 4 (1961) 6, S. 447; Zh. prikl. chim. 37 (1964) 5, S. 1005).

Ein Nachteil bei Verfahren mit diesen Harztypen ist, daß ihre maximale Sorptionskapazität für Uraniumsulfatkomplexe bei pH-Werten von 3 bis 3,5 liegt, während die pH-Werte technischer Laugungslösungen sich oftmals auf geringere Werte einstellen. Die Uraniumgewinnung an schwach basischen Anionenaustauschern ist weniger untersucht, für die selektive Uraniumsorption werden in GB-PS 848764 und GB-PS 893286 Uraniumverbindungen an mit Hexamethyldiamin modifizierten PVC-Platten beschrieben. In DE-AS 1570432 werden mit Polyaminen modifizierte PVC-Granulate hergestellt. Derartige aliphatische Anionenaustauscher unterliegen jedoch der Destruktion, ihre funktionellen Gruppen werden, besonders in sauren Medien, geschädigt. Die daraus resultierenden Eigenschaften lassen ihre erfolgreiche Verwendung zur Uraniumsorption fraglich erscheinen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zum Abtrennen und Ausbringen von Uranium aus wäßrigen Medien, das besonders aus schwefelsauren Medien und besonders im stärker sauren Bereich gegenüber bekannten Verfahren verbesserte Sorptionswerte von Uranium ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es nun, Austauscher mit solchen Eigenschaften zu entwickeln, welche in einem Verfahren zum Abtrennen und Ausbringen von Uranium aus wäßrigen Medien, besonders aus schwefelsauren Lösungen und besonders im stärker sauren Bereich ein hohes Sorptionsvermögen für Uranium aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß schwach basische Anionenaustauscher auf Basis einer vernetzten Acrylatmatrix, die mit Polyaminen aus der Reihe der Hydroxyalkylpolyalkylenpolyamine oder ihren Gemischen bei Temperaturen von 120 bis 180°C in einem Zeitraum von 2 bis 12 Stunden zur Reaktion gebracht werden, eine solche Eigenschaft besitzen.

Als geeignete Polymerisate im erfindungsgemäßen Sinne sind bevorzugt die Copolymerisate von Methyl- oder Ethylestern der Acryl- bzw. Methacrylsäure anzusehen.

Zur Vernetzung sind alle mindestens 2 polymerisationsfähige Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen geeignet, die zur Copolymerisation mit den Acrylmonomeren befähigt sind. Vorzugsweise sind das Divinylbenzenisomere und Gemische davon, wie sie als technisches Divinylbenzen durch katalytische Dehydrierung von Diethylbenzen zugänglich sind. Die Verwendung anderer Vernetzer wie Diphenyldivinylmethane, Dimethacrylate oder ähnlicher ist möglich.

Besonders geeignete Polymerisate für Anionenaustauscher des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche, die gegebenenfalls zur Erzielung einer gewünschten Porosität in Anwesenheit von Quell- und/oder Fällmitteln durch radikalische Polymerisation nach der Technologie der Suspensionspolymerisation erhalten werden.

Die Verwendung von Anionenaustauschern zur Ausbringung von Uranium aus wäßrigen Lösungen nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung auf Basis von vernetzten (Meth)-Acrylatpolymeren, die nach anderen gängigen Polymerisationsverfahren, zum Beispiel in Masse, hergestellt wurden, ist prinzipiell möglich, Ionenaustauscher auf Basis perlförmiger Produkte weisen jedoch die anwendungstechnisch günstigsten Eigenschaften bei den in der Ionenaustauschertechnologie gängigen Operationen auf. Der Anteil an Vernetzungsmittel im Copolymeren beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Ma.-%, der Einbau weiterer Comonomerer, wie z. B. Acrylnitril, in die polymere Matrix ist möglich. Erfindungsgemäß geeignete Amine aus der Reihe der Hydroxyalkylpolyalkylenpolyamine sind vor allem Hydroxyethylpolyethylenpolyamine. Zur Gruppe dieser Amine gehören naturgemäß eine Vielzahl von Stoffen, so daß in erster Linie die Verfügbarkeit über spezielle Verbindungen und ökonomische Erwägungen ihre Auswahl zur Synthese von Anionenaustauschern des erfindungsgemäßen Verfahrens entscheiden müssen. Unter diesem Aspekt haben sich vor allem Hydroxyethylethylendiamin, (N,N'-dihydroxyethyl)-ethylendiamin und Hydroxyethyldiethylentriamin als besonders geeignet erwiesen. Diese Stoffe sind, gegebenenfalls auch in Form ihrer Gemische oder im Gemisch mit anderen Polyaminen, hochsiedende Flüssigkeiten, die die Durchführung der Aminolysereaktion zur Herstellung von Anionenaustauschern für das erfindungsgemäße Verfahren in konventionellen Rührapparaturen erlaubt, die Verwendung von Druckgefäßen ist nicht erforderlich. Eine gute Umsetzung zu den gewünschten schwach basischen Gruppen ist dann gegeben, wenn das molare Verhältnis der Ausgangsstoffe 2:1 bis 10:1 Molanteile Polyamin zu Molanteile Polymerisat beträgt und die Reaktion bei einer Temperatur von 120 bis 180°C im Verlaufe von 2 bis 12 Stunden in Abhängigkeit von der Struktur des polymeren Grundgerüsts durchgeführt wird.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Anionenaustauscher sind polyfunktional. Sie sind mechanisch, osmotisch und hydrolytisch sehr stabil. Sie quellen in wäßrigen Medien und sind im gesamten pH-Wert-Bereich einsetzbar. Die wichtigste anwendungstechnische Eigenschaft der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Anionenaustauscher ist jedoch ihre ausgeprägte Fähigkeit, Uraniumverbindungen, speziell Uransulfatkomplexe, aus schwefelsauren Lösungen besonders im stärker sauren Gebiet mit höherer Kapazität aufzunehmen, als dies bei gleichzeitig gutem kinetischem Verhalten mit kommerziellen speziell für die Uransorption entwickelten stark basischen Anionenaustauschern möglich ist.

Die Abtrennung und Ausbringung des Urans aus den wäßrigen Medien ist im Prinzip nach den beiden in der Ionenaustauschertechnologie gebräuchlichen Verfahren möglich. Im Säulenverfahren werden die Uranium enthaltenden Lösungen über eine mit einem Anionenaustauscherharz der vorliegenden Erfindung gefüllte Säule filtriert, während im sogenannten batch-Verfahren die 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.

Für beide Ausführungsvarianten können also bereits bekannte technische Lösungen für den Ionenaustauschprozeß verwendet werden.

Nachdem die Anionenaustauscher des erfindungsgemäßen Verfahrens mit den Uraniumverbindungen beladen sind, können sie regeneriert und erneut zum Abtrennen und Ausbringen eingesetzt werden. Die Regenerierung ist ebenfalls bekannt und erfolgt in der Regel mit sauren Medien.

Die vorliegende Erfindung weist somit die folgenden Vorteile auf:

Mit dem Verfahren zum Abtrennen und Ausbringen von Uranium aus wäßrigen Medien werden Uraniumverbindungen, speziell Uransulfatkomplexe, besonders aus schwefelsauren Medien und besonders im stärker sauren Bereich mit höherer Kapazität bei gleichzeitig gutem kinetischem Verhalten aufgenommen, als dies mit kommerziellen, speziell für die Uransorption, entwickelten stark basischen Anionenaustauscherharzen möglich ist.

Hierbei sind die Anionenaustauscher des erfindungsgemäßen Verfahrens aus dem Grundpolymerisat mit nur einer polymeranalogen Umsetzung herstellbar, stark basische Anionenaustauscher auf Basis von Styren-DVB-Copolymeren hingegen sind großtechnisch nur über ein Zwischenprodukt, in der Regel des Chlormethylat, zugänglich. Die sich im Vergleich mit der aromatischen polymeren Matrix zwangsläufig aufgrund der geringeren Molmasse der Struktureinheit der Harze des erfindungsgemäßen Verfahrens ergebende höhere erreichbare Sorptionskapazität pro Masseinheit Austauscherharz ist als zusätzlicher Vorteil anzusehen.

Die folgenden Beispiele sollen den Effekt der Erfindung weiter erläutern. Zum Vergleich werden in der zusammenfassenden Tabelle die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Anionenaustauscher mit kommerziell verfügbaren und für die Urangewinnung entwickelten verglichen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Durch Umsetzung eines durch radikalische Suspensionspolymerisation von Acrylsäuremethylester mit 4,5 Ma.-% Divinylbenzen bei Anwesenheit von 17 Ma.-% Inertmittel hergestellten und an der Luft getrockneten Copolymerisates mit einem Gemisch aus 15 Ma.-% Hydroxyethyldiethylendiamin und 85 Ma.-% Hydroxyethylethylendiamin wurde ein schwach basischer Anionenaustauscher mit einem Gehalt von 4,20 mMol/g schwach basischer Gruppen und einem Wassergehalt von 75% erhalten.

Zur Untersuchung der Uransorption wurden 10 ml dieses Produktes in der Chloridform mit Lösungen der folgenden Zusammensetzung in Kontakt gebracht:

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

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

Während einer Kontaktzeit von 1 Stunde bzw. 24 Stunden wurde öfter geschüttelt und anschließend die Sorptionskapazität dieses Anionenaustauschers für Uranium bestimmt.

Sie betrug beim einstündigen Kontakt mit Lösung I 25,20 g/l Austauscher und beim einstündigen Kontakt mit Lösung II 19,20 g/l Austauscher. Bei einer Kontaktzeit von 24 Stunden wurden entsprechend 29,6 g und 22,4 g Uranium pro l Austauscher aufgenommen.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird die Uransorption an einem Anionenaustauscher untersucht, zu dessen Herstellung 5 Mol eines vernetzten Acrylsäuremethylester-DVB-Copolymeren mit 7 Ma.-% Vernetzergehalt, das zusätzlich 40 Ma.-% Acrylnitril enthält, mit 30 Mol Hydroxyethylpiperazin versetzt und bei 180°C im Verlauf von 8 Stunden umgesetzt. Der Anionenaustauscher enthielt eine Menge an schwach basischen Gruppen von 4,95 mmol/g und hatte einen Wassergehalt von 43,6%. Die Uransorptionskapazität dieses Harzes beträgt 18,8 g/l Austauscher aus Lösung I und 16,3 g/l Austauscher aus Lösung II bei einstündigem Kontakt und entsprechend 38,4 und 31,7 g Uranium pro l Austauscher nach 24 Stunden.

Beispiel 3

Die Untersuchung der Uransorption gemäß Beispiel 1 wird wiederholt, allerdings an einem Anionenaustauscher auf Basis eines Acrylsäureethylester-Copolymerisates mit 4,5 Ma.-% Divinylbenzen, welches 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 160°C mit Hydroxyethylpiperazin umgesetzt wurde.

Der schwach basische Anionenaustauscher mit einem Gehalt von 4,52 mmol/g Austauscher schwach basischer Gruppen zeigte eine Uranaufnahme von 24,4 g/l Austauscher aus Lösung I und 18,2 g/l Austauscher aus Lösung II nach einer Kontaktzeit von 1 Stunde sowie 29,8 g Uranium und 23,1 g Uranium pro l Austauscher nach 24 Stunden.

Beispiel 4

Die Uransorption wird analog Beispiel 1 an einem Anionenaustauscher untersucht, zu dessen Herstellung 0,5 kmol eines vernetzten Acrylsäuremethylester-Copolymerisates mit einem Gehalt an Divinylbenzen von 5,5 Ma.-%, welches als dritte Komponente 40 Ma.-% Acrylnitril enthält, mit einem Gemisch aus 2 kmol N-Hydroxyethyl-ethylendiamin und 2,7 kmol N-Hydroxyethyl-diethylentriamin bei einer Temperatur von 160°C im Verlaufe von 6 Stunden umgesetzt wurden. Der verwendete Anionenaustauscher enthielt 5,50 mmol/g Austauscher schwach basischer Gruppen und hatte einen Wassergehalt von 44%. Die Uransorptionskapazität beträgt nach 1stündigem Kontakt 13,3 g U/l Austauscher aus Lösung I und 25,5 g U/l Austauscher aus Lösung II und nach 24stündigem Kontakt entsprechend 12,5 g U/l und 20,8 g U/l Austauscher.

Beispiel 5

Wie im Beispiel 1 wird die Uransorption aus schwefelsauren wäßrigen Medien untersucht. Es wird ein Anionenaustauscher verwendet, der durch Umsetzung von 1 Mol des gleichen Polymeren, wie in Beispiel 4, mit einem Gemisch aus 1 Mol N-Hydroxyethylpiperazin, 0,5 Mol N,N'-(hydroxyethyl-)piperazin und 2 Mol N-Hydroxyethyl-ethylendiamin bei einer Temperatur von 175°C im Verlauf von 7 Stunden hergestellt wird. Der Wassergehalt des Austauschers beträgt 39%, seine Uransorptionskapazität nach einstündigem Kontakt beträgt 12,1 g Uranium/l Austauscher aus Lösung I und 13,7 g Uranium/l Austauscher aus Lösung II. Nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden sind die entsprechenden Werte 33,1 und 29,9 g Uranium pro l.

Tabelle

Anionenaustauscher	Lösung (Zusammensetzung vgl. Beispiel 1)	Uransorptionskapazität (g U pro l Austauscher)	
		Kontaktzeit 1 h	Kontaktzeit 24 h
kommerzieller Typ, stark basisch mit quaternären Trimethylammoniumgruppen	I	25,3	29,2
kommerzieller Typ, stark basisch, mit Pyridiniumgruppen	II	4,5	6,5
kommerzieller Typ, stark basisch, mit quaternären Dimethylhydroxyethylammoniumgruppen	I	18,6	—
gemäß Beispiel 1	II	11,6	—
gemäß Beispiel 2	I	29,2	44,8
gemäß Beispiel 3	II	7,5	14,2
gemäß Beispiel 4	I	25,2	29,6
gemäß Beispiel 5	II	19,2	22,4
	I	18,8	38,4
	II	16,3	31,7
	I	24,4	29,8
	II	18,2	23,1
	I	13,3	12,5

Anionenaustauscher	Lösung (Zusammensetzung vgl. Beispiel 1)	Uraniumkapazität (g U pro l Austauscher)	Kontaktzeit
		Kontaktzeit 1 h	Kontaktzeit 24 h
gemäß Beispiel 5	I	12,1	33,1
	II	13,7	29,9