

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3542640 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 35 42 640.3-45
㉑ Anmeldetag: 3. 12. 85
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 1. 87

① Int. Cl. 4:
A62D 3/00
G 21 F 9/12
C 02 F 1/42
C 01 B 25/45
B 01 J 39/02

DE 3542640 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

<p>⑦③ Patentinhaber: Nukem GmbH, 6450 Hanau, DE</p> <p>⑦④ Vertreter: Nowak, G., Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt</p>	<p>⑦② Erfinder: Brunner, Herbert, 6450 Hanau, DE; Ballhorn, Reinhard, 6053 Obertshausen, DE; Schwab, Roland, 8502 Weiherhof, DE</p> <p>⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene Druckschriften nach § 44 PatG: NICHTS-ERMITTELT</p>
---	--

⑤④ Verfahren zur Abtrennung von Kationen aus wässrigen Lösungen

Zur Abtrennung von Kationen, insbesondere Erdalkalimetalle, Lanthaniden und Actiniden, werden synthetische Crandallite der allgemeinen Zusammensetzung $MeAl_3(PO_4)(OH)_5 \cdot H_2O$ (Me = Erdalkalimetall) bei pH-Werten größer 6 und Temperaturen oberhalb 40°C eingesetzt.

DE 3542640 C 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Kationen der Gruppen Erdalkalimetalle, Lanthaniden, Actiniden, Eisenmetalle, Titan, Zirkonium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob, Tantal, Aluminium und Blei aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe einer mineralischen Verbindung, **dadurch gekennzeichnet**, daß als mineralische Verbindung ein Crandallit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me = Erdalkalimetall) bei pH-Werten oberhalb 6 und Temperaturen oberhalb 40°C eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationenabtrennung bei pH-Werten zwischen 8 und 11 erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationenabtrennung bei Temperaturen zwischen 50 und 70°C erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß synthetische Crandallite eingesetzt werden, hergestellt durch Umsetzung von Erdalkalihydroxiden bzw. von in wäßrigen Lösungen Hydroxide bildenden Erdalkalisalzen und von Aluminiumhydroxid bzw. von hydroxidbildenden Aluminiumsalzen mit Phosphorsäure in den entsprechenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen bei pH-Werten zwischen 6 und 12 und Temperaturen zwischen 40 und 80°C .
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß synthetische Crandallite eingesetzt werden, hergestellt aus frischgefälltem Aluminiumhydroxid bei pH-Werten zwischen 8 und 11.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß synthetische Crandallite eingesetzt werden, hergestellt durch Umsetzung von Erdalkalihydroxiden bzw. von hydroxidbildenden Erdalkalisalzen und von Aluminiumhydroxid mit Phosphorsäure in den entsprechenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen unter Druck bei pH-Werten zwischen 6 und 12 und Temperaturen zwischen 180 und 220°C .
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß synthetische Crandallite eingesetzt werden, hergestellt aus Aluminiumhydroxid in Form von Bayerit.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Kationen der Gruppen Erdalkalimetalle Lanthaniden, Actiniden, Eisenmetalle, Titan, Zirkonium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob, Tantal, Aluminium und Blei aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe einer mineralischen Verbindung.

In der Kerntechnik werden zur Reinigung von wäßrigen Lösungen, die Spaltprodukte oder sonstige Radionuklide enthalten, Ionenaustauscher eingesetzt, die im Normalfall zusammen mit der radioaktiven Beladung konditioniert und endgelagert werden. Als Ionenaustauscher verwendet man entweder organische Kunstharze oder anorganische, mineralische Verbindungen, wie Zeolithe oder andere Alkalialuminiumsilikate. Diese Ionenaustauscher haben den Nachteil, daß die radioaktive Beladung relativ leicht wieder abgegeben werden kann, so daß auch in bekannten Konditionierungsmitteln, wie Zement oder Bitumen, eingeschlossene Ionenaustauscher nicht optimal auslaugbeständig bei der Lagerung in einem Endlager sind, insbesondere in einem Salzstock.

Minerale der Crandallit-Gruppe sind in der Natur weit verbreitet. Erst in jüngster Zeit haben diese ein zunehmendes Interesse gefunden, einmal durch ihre Einsatzmöglichkeit als phosphathaltiges Düngemittel nach vorheriger Calzinierung, als auch aufgrund ihres komplexen geochemischen Verhaltens, welches zu einer Anreicherung seltener Elemente in einem Umfang führen kann, die unter gewissen günstigen Voraussetzungen zur Bildung von Lagerstätten führt.

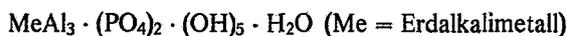
Die Phosphate der Crandallit-Gruppe besitzen die allgemeine Formel



und treten als natürliche Minerale in reiner Form lediglich als Crandallit (Me = Ca^{2+}), Goyazit (Me = Sr^{2+}) und Gorceixit (Me = Ba^{2+}) auf. Fremdionen werden durch partielle Substitution von Me^{2+} durch Al^{3+} und P^{5+} eingebaut, dabei substituieren große ($>1 \text{ \AA}$) 2- und 3wertige Kationen Me^{2+} , wie z. B. Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Ce^{3+} und La^{3+} , kleinere Kationen, wie z. B. Fe^{3+} , Cr^{3+} das Al^{3+} und B^{3+} , S^{6+} , As^{5+} und V^{5+} das P^{5+} im Phosphat. Die formalen Endglieder dieser Mischphasen sind zwar zum Teil mit Mineralrahmen belegt, wie Plumbogummit (Me = Pb^{2+}) oder Florencit (Me = Ce^{3+}), sind jedoch in reiner Form bisher weder als natürliche noch als synthetische Produkte bekannt.

Es war Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Abtrennung von Kationen der Gruppen Erdalkalimetalle, Lanthaniden, Actiniden, Eisenmetalle, Titan, Zirkonium, Hafnium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Niob, Tantal, Aluminium und Blei aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe einer mineralischen Verbindung zu finden, bei dem die Kationen so fest in die mineralischen Verbindung eingebunden werden, daß sie nach einer entsprechenden Konditionierung auch über lange Zeiträume von Salzlösungen nicht ausgewaschen werden können.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als mineralische Verbindung ein Crandallit der allgemeinen Zusammensetzung



bei pH-Werten oberhalb 6 und Temperaturen oberhalb 40°C eingesetzt wird.

Vorzugsweise liegt bei der Kationenabtrennung der pH-Wert zwischen 8 und 11 und die Temperatur zwischen 50 und 70°C .

Vorteilhafterweise werden synthetische Crandallite eingesetzt, die durch Umsetzung von Erdalkalimetall-

hydroxiden bzw. von in wäßrigen Lösungen hydroxidbildenden Erdalkalisalzen und von Aluminiumhydroxid bzw. von hydroxidbildenden Aluminiumsalzen mit Phosphorsäure in den entsprechenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen in wäßriger Lösung bei pH-Werten zwischen 6 und 12 und Temperaturen zwischen 40 und 80°C hergestellt worden sind. Vorzugsweise geht man hierbei von frisch gefälltem Aluminiumhydroxid aus und arbeitet bei pH-Werten zwischen 8 und 11.

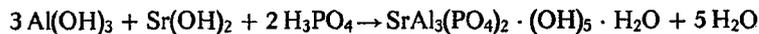
Bewährt haben sich auch synthetische Crandallite, hergestellt durch Umsetzung von Erdalkalihydroxiden bzw. von hydroxidbildenden Erdalkalisalzen und von Aluminiumhydroxid mit Phosphorsäure in den entsprechenden stöchiometrischen Mengenverhältnissen unter Druck bei pH-Werten von 6 bis 12 und Temperaturen zwischen 180 und 220°C. Vorzugsweise verwendet man hierbei als Aluminiumhydroxid kristallinen Bayerit und führt die hydrothermale Synthese bei $\text{pH} = 7$ durch.

Mit diesen synthetischen Crandalliten ist es möglich, eine Reihe von in radioaktiven Abwässern auftretende Kationen, wie z. B. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} u. a., in sehr schwer löslicher Form zu binden und sie einer Endlagerung zuzuführen.

Die Abtrennung der Kationen aus wäßriger Lösung erfolgt vorteilhafterweise, daß frisch hergestellter Crandallit in die wäßrige Lösung eingegeben wird, die die abzutrennenden Kationen enthält. Dabei gibt man 1,5 bis 6 g Crandallit pro Gramm abzutrennende Kationen in die Lösung. Für die Abtrennung von Spuren der genannten Kationen wird mit einem Überschuß an Crandallit gearbeitet.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Herstellung der synthetischen Crandallite und die Kationenabtrennung mit Hilfe dieser Crandallite näher erläutert werden:

1. 30 mMol frisch gefälltes Aluminiumhydroxid wurden in eine wäßrige Strontiumnitratlösung (7,5 mMol Strontium) eingerührt, anschließend mit 20 mMol Phosphorsäure versetzt und unter Rühren mit Kaliziumhydroxid neutralisiert. Die entstandene Suspension wurde dann 24 Stunden bei 60°C gerührt. Gemäß der Reaktionsgleichung



erhält man einen sehr feinkristallinen Crandallit, der z. T. noch amorphe Phasen aufweist.

2. Ein Autoklav wurde mit 3,6 mMol Phosphorsäure, 1 mMol Wasser, 5,3 mMol Aluminiumhydroxid in Form von Bayerit sowie 1,8 mMol Bariumhydroxid beschickt und dicht verschlossen. Nach einer Reaktionsdauer von 1,5 Monaten bei 200°C wurde abfiltriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet. Der hierbei entstandene Crandallit ist kristallin, besitzt die Zusammensetzung $\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ist in Salzsäure nicht löslich.

3. In 4 Liter einer Lösung, die 300 g/l Natriumnitrat, 0,19 g/l Strontiumnitrat, 0,6 g/l Europiumnitrat und 0,6 g/l Thoriumnitrat enthält, wurden bei pH 8 bis 11 4,2 g Crandallit, hergestellt nach Beispiel 1, zugegeben und die Suspension 14 Tage auf 60°C erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung analysiert und festgestellt, daß sich der Strontiumgehalt um mehr als 75%, der Europiumgehalt um mehr als 99% und der Thoriumgehalt ebenfalls um mehr als 99% abgereichert hatte.

Der beladene Crandallit wurde in einer Soxhlet-Apparatur 24 Stunden bei 100°C mit entionisiertem Wasser ausgelaugt.

Dabei ergab sich eine Strontiumauflösung aus dem Crandallit von 0,06 bis 0,08%, bezogen auf den Gesamt-Strontiumgehalt.

Nach entsprechender Konditionierung sind diese beladenen Crandallite sehr gut zur Endlagerung geeignet.

- Leerseite -