

Zur Chemie der Uranerz-Verarbeitung

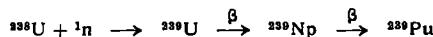
Von Dr. U. ESCH und Dr. W. BLUMERICH

Aus den Laboratorien der Lurgi GmbH. und der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt/M.

Die Hydrometallurgie des Urans hat sich auf der Grundlage moderner Laboratoriumstechniken entwickelt. Sie ist andererseits heute bereits in der Lage, dem Gebiet des Ionenaustausches, der Flüssig-flüssig-Extraktion und der Flockungsmittel Anregungen zu geben, die chemisch von allgemeinem Interesse sind. Es wird dargelegt, welche Möglichkeiten der Uranerz-Aufbereitung grundsätzlich bestehen und welches ihre chemisch-physikalischen Voraussetzungen sind.

Einleitung

Für die Energieerzeugung durch Kernspaltung mit thermischen Neutronen steht vorläufig als natürlich vorkommendes Ausgangsmaterial nur das Uran-Isotop ^{235}U zur Verfügung. Da das natürliche Uran hauptsächlich aus ^{238}U besteht und nur 0,71 % ^{235}U enthält, müssen große Mengen Uran gewonnen werden. Wenn auch aus dem ^{238}U -Isotop durch Neutroneneinfang gemäß



ein spaltbares Plutonium-Isotop in einem „Brutprozeß“ erzeugt werden kann, so wirkt hinsichtlich der Neutronenbilanz eines Kernreaktors die große Menge ^{238}U zunächst doch als Ballast. Entweder wird es durch Isotopentrennung abgetrennt oder — als Brennelement aus natürlichem Uran — zur Plutonium-Erzeugung ausgenutzt. Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist jedenfalls ^{235}U der einzige in technischen Mengen zur Verfügung stehende Spaltstoff. Der erste mit Plutonium betriebene Reaktor ist noch im Versuchsstadium.

Das Uran ist in der Natur durchaus kein seltenes Element. Mit einer mittleren Massenhäufigkeit von ungefähr 4 g/t ist es etwa ebenso häufig wie Blei oder Arsen. Im Gegensatz zu diesen chalkophilen Elementen ist das Uran jedoch ausgesprochen lithophil und als solches gegenüber den chalkophilen und siderophilen Elementen nur selten in höheren Anreicherungen anzutreffen. Es ist somit verständlich, daß es neben sehr wenigen reichen Uranerz-Vorkommen mit 0,5% U und mehr sehr viele ausgedehnte arme Vorkommen gibt. Abb. 1 zeigt eine von F. Houtermans¹⁾ aufgestellte Verteilungskurve, die das sehr deutlich demonstriert.

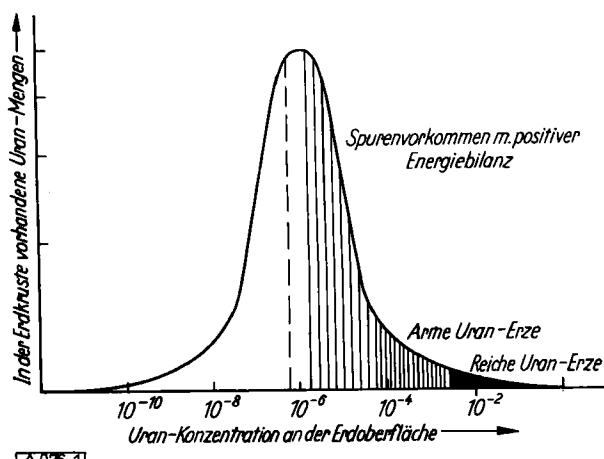


Abb. 1
Uran-Verteilung in der Erdkruste nach F. Houtermans

¹⁾ F. Houtermans, vgl. Chemiker-Z. 80, 603 [1956].

Erztypen und -vorkommen

Die folgenden Ausführungen beschränken sich hinsichtlich der Vorkommen im wesentlichen auf die Bundesrepublik.

Es sind bis jetzt in der Literatur weit über hundert verschiedene Uran-Mineralien beschrieben worden²⁾, von denen jedoch nur ein kleiner Teil technische Bedeutung erlangt hat. Vom Standpunkt des Chemikers aus ist es zweckmäßig, die große Zahl der erzbildenden Mineralien in zwei Gruppen zusammenzufassen, was in großen Zügen auch der natürlichen Entstehung der Vorkommen entspricht.

Die erste Gruppe umfaßt die primären Erze, in denen das Uran überwiegend vierwertig vorliegt. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind Pechblende und Uraninit. Beides sind Oxyde, deren Zusammensetzung im Bereich von UO_2 bis etwa U_3O_8 liegt. Dazu kommen zahlreiche Mischoxyde wie zum Beispiel Thorianit (Thorium), Brannerit (Titan), Davidit (Titan), ferner Silicate wie Coffinit und Uranothorit. Aus den Erzen dieser Gruppe muß das Uran unter oxydierenden Bedingungen herausgelöst werden, da nur die Verbindungen des sechswertigen Urans ausreichend wasserlöslich sind.

Zur zweiten Gruppe zählen in dieser einfachen Einteilung alle Mineralien mit sechswertigem Uran. Meist handelt es sich um sekundär entstandene, aus Lösungen abgeschiedene Mineralien. Hierher gehören in erster Linie die Urangeglimmer, das sind die zahlreichen Doppelphosphate und -arsenate des Urans mit Calcium, Kupfer, Barium und anderen zweiwertigen Metallen, ferner die Vanadate, wie Carnotit. Die Erze dieser Gruppe sind ohne Oxydation laugbar. Der überwiegende Teil der bisher bekannten Uranerzvorräte gehört zur ersten Gruppe.

Primäre Lagerstätten sind in der Bundesrepublik, abgesehen von kleineren Vorkommen im Schwarzwald, bis jetzt nur in den Flußpatgängen der Bayerischen Oberpfalz entdeckt worden. Derartige Gangvorkommen sind im allgemeinen reich. Gehalte von 0,5 bis 10% sind möglich. Die räumliche Ausdehnung ist allerdings meist gering. Als Beispiele seien die Vorkommen von Joachimsthal, Aue, Katanga, dem großen Sklaven- und dem großen Bärensee in Nordkanada erwähnt. Abb. 2 zeigt eine Photographie und eine Radiographie eines Erzmusters aus Wölsendorf in Bayern. Der Pechblendengang im Begleitgestein — roter Granit — ist deutlich zu erkennen.

Sekundäre Uranvorkommen sind auch in der Bundesrepublik häufiger gefunden worden. Das bekannteste dürfte das von Weissenstadt im Fichtelgebirge sein, wo das Uran als Torbernit, Kupfer-uranylphosphat $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ vorkommt. Die geringe Mächtigkeit, vor allem aber die Notwendigkeit des Abbaues in 200 bis 300 m Tiefe, machen dieses Vorkommen wirtschaftlich uninteressant. Ein anderes Vorkommen ist das von Ellweiler, Kreis Bir-

²⁾ Cf. Frondel, Geol. Surv. Bull. 1958, 1064.

kenfeld an der Nahe. Hier liegt das Uran im wesentlichen als Zeunerit, Kupfer-uranylarsenat $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8-12 \text{ H}_2\text{O}$ vor. Das Vorkommen wird von der Gewerkschaft Brunhilde im Tagebau abgebaut. Eine Großversuchsanlage für die Verarbeitung von Uranerzen ist zur Zeit dort im Bau. Die bekanntesten sekundären Uran-Vorkommen sind die Carnotit-Lagerstätten auf dem Colorado Plateau, die bereits seit langer Zeit abgebaut werden.

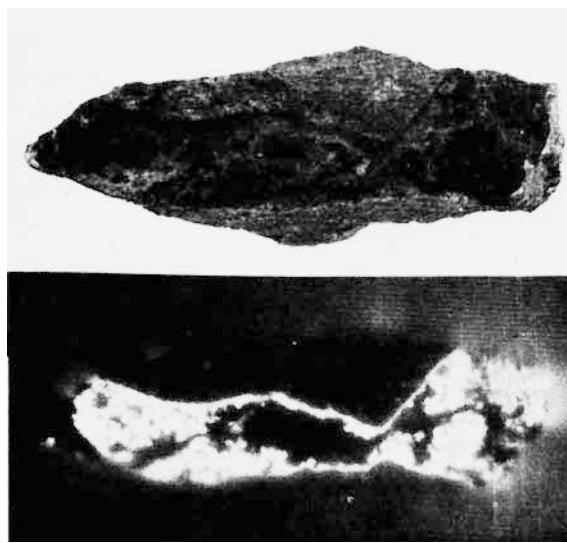


Abb. 2. Photographie (a) und Radiographie (b) eines Uranerzstückes von Wölsendorf (Oberpfalz)

Zu den sekundären Vorkommen können schließlich auch die gerechnet werden, in denen das Uran in Ton, Braunkohle oder Ölschiefern angereichert ist. Ein Vorkommen dieser Art ist in Deutschland in Wackersdorf bei Schwandorf, Oberpfalz, entdeckt worden. Der Urangehalt ist bei derartigen Vorkommen allgemein sehr niedrig. Abgesehen von den schwedischen Ölschiefern werden sie bisher nicht ausgenutzt.



Abb. 3. Uran-Vorkommen in der Bundesrepublik

Eine Übersicht über die in der Bundesrepublik Deutschland bis jetzt gefundenen Uranvorkommen, von denen die wichtigsten unterstrichen sind, gibt Abb. 3^a). Man kann daraus ablesen, daß die Gebiete an der oberen Nahe, im Schwarzwald, im Bayerischen Wald und im Fichtelgebirge sich als uranhöfzig erwiesen haben. Mengenmäßig und nach den Abbaubedingungen erscheinen vorerst nur die Vorkommen von Ellweiler und von Wölsendorf interessant.

Physikalische Probleme der Uranerz-Verarbeitung

Der lithophile Charakter des Urans ist unter anderem der Grund dafür, daß der größere Teil der technisch verarbeiteten Uran-Erze sehr arm ist und daß man richtiger von uran-haltigem Gestein sprechen sollte. Die Uran-Gehalte übersteigen selten 0,5% und liegen meistens zwischen 0,1 und 0,3%, oft auch darunter. Die erste Frage ist demnach die nach einer Anreicherung mit physikalischen Methoden. Leider sind aber typische Uranminerale wie Pechblende und die große Gruppe der Uranglimmer spröd und leicht zerreiblich. Bei der für eine physikalische Anreicherung notwendigen Zerkleinerung geht daher das Uran weitgehend in die feinsten Anteile und ist daraus nur schwierig oder gar nicht anzureichern. Eine Flotation von Pechblende⁴⁾ und von Uranglimmer⁵⁾ ist zwar möglich, jedoch sind Ausbeute und Anreicherungsgrad meist unbefriedigend. Auch die Trennung nach dem spezifischen Gewicht zum Beispiel zur Anreicherung von Pechblende ($\sigma = 6,5$ bis $8,5$) ergibt nur selten Ausbeuten von mehr als 70%⁶⁾.

Eine speziell für Uranerze entwickelte Trennungs- bzw. Auslesemöglichkeit beruht auf der Radioaktivität der Uran-Minerale⁷⁾. Führt man das auf Korngrößen zwischen 30 und 150 mm zerkleinerte Erz unter empfindlichen Zählrohren oder Scintillometern hindurch und verstärkt in geeigneter Weise die aufgenommenen Impulse, so kann man damit eine Trennvorrichtung für uran-haltige Erzteile und taubes Begleitgestein steuern⁸⁾. Nach diesem Verfahren werden in Kanada und insbesondere in Frankreich primäre Uranerze mit gutem Erfolg angereichert. Voraussetzung für ein solches Vorgehen ist aber, daß das Uran-Mineral im Begleitgestein in Form diskreter Einsprengungen oder Gänge vorliegt. Bei einer homogenen Verteilung des Urans, wie sie leider sehr häufig ist, ist dieser Weg nicht gangbar. Im allgemeinen muß also das von der Mine kommende Haufwerk als solches zerkleinert und chemisch verarbeitet werden.

Hinzu kommt, daß die mit physikalischen Methoden erzielbare Anreicherung selten 1 : 20 erreicht, für die Herstellung eines handelsfähigen Konzentrates mit 70 bis 90% U_3O_8 aus Erzen mit rund 0,1% U_3O_8 jedoch Anreicherungen von etwa 1 : 800 notwendig sind. Die physikalischen Anreicherungsmethoden dienen daher meist nur dazu, die anschließende naßmetallurgische Erzverarbeitung zu erleichtern und zu verbilligen.

Ein weiteres physikalisches Problem bei der Verarbeitung von Uran-Erzen ist die durch die morphologische Beschaffenheit vieler, hauptsächlich sekundärer, Uranerze bedingte schlechte Filtrierbarkeit. Oberflächennahe Erze sind oft stark verwittert und enthalten viel tonige Substanz.

^{a)} W. Scharf, Glückauf 93, 571 [1957]; H. Ziehr, Atomwirtschaft 2, 6, 193 [1957].

^{b)} B. C. Martacher, Mining Engng. 8, 1006 [1956].

^{c)} J. N. Butler u. R. J. Morris, ebenda 8, 1008 [1956].

^{d)} R. K. Behan, Trans. Can. Inst. Mining, Metallurgy Mining Soc. 59, 154 [1956].

^{e)} A. H. Bettens u. C. M. Lapointe, Can. Dept. Mines, techn. Surv., geol. Surv. P. 10 [1955].

^{f)} L. Vuchot u. a., Intern. Konf. friedl. Nutzung Atomenergie, Genf 1958, P. 1257. J. Sandier, Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, Note No. 226.

Auch bei tiefer liegenden Vorkommen kann das Begleitgestein, zum Beispiel Granit oder Porphyrr, durch die Strahlung des Urans zersetzt sein. Filtration oder Dekantation der Erztrübe im Anschluß an die Laugung sind in solchen Fällen außerordentlich erschwert. Erst die Entwicklung und planmäßige Erforschung der Flockungsmittel als Filtrations- und Sedimentationsbeschleuniger während der letzten Jahre haben es möglich gemacht, solche Erze wirtschaftlich zu verarbeiten⁹). Durch die Flockungsmittel, von denen sich besonders Separan® bewährt hat¹⁰), werden die suspendierten Tonpartikelchen so wirksam ausgeflockt, daß die Durchsätze von Filtern und Eindicken in günstigen Fällen um den Faktor 10 und höher gesteigert werden können.

In besonderen Fällen empfiehlt es sich, die kolloidale Struktur von Tonen und eventuell vorhandenen Humusstoffen durch einen Glüh- bzw. Röstprozeß zu zerstören und dadurch Laugungs- und Filtrationseigenschaften zu verbessern¹¹⁾. Humusstoffe, wie sie zum Beispiel in Braunkohlen vorkommen, und bestimmte Tone adsorbieren Uranalze aus wäßrigen Lösungen und würden ohne Vorglühen Ausbeuteverluste verursachen.

Das Rösten kann bei Zusatz von Kochsalz über die physikalische Vorbereitung des Erzes hinaus auch dem Aufschluß vanadinhaltiger Erze dienen¹²⁾. Leider gelingt es hierbei nur selten, ein Maximum der Uran-Löslichkeit mit einer maximalen Vanadin-Löslichkeit zu verbinden. Man begnügt sich daher meistens mit einer Vanadin-Ausbeute von 60 bis 80 %.

Chemische Probleme der Uranerz-Verarbeitung

Die Metallurgie des Urans unterscheidet sich von der der meisten anderen Schwermetalle weitgehend dadurch, daß das Uran als lithophiles Element pyrometallurgischen Verfahren nicht unterworfen werden kann; es würde in die Schlacke gehen und dadurch nicht einmal angereichert werden. Darüber hinaus ist Uran auch ein sehr unedles Element was eine nachträgliche Raffination des Metalls bedeutend erschwert. Es liegen also die Verhältnisse ähnlich wie beim Aluminium. Daher wird das Uran vorwiegend naßchemisch isoliert und in der erforderlichen Reinheit abgeschieden. Der erste Schritt der chemischen Uranerz-Verarbeitung ist stets eine Laugung.

Am gebräuchlichsten ist die Laugung mit Schwefelsäure, wodurch das Uran als Uranylulfat wasserlöslich wird und von der nicht angegriffenen Gangart abgetrennt werden kann. Die saure Laugung ist wenig selektiv. Neben Uran gehen große Mengen Aluminium, Eisen, Magnesium und andere Elemente in Lösung. Durch einfache Fällung des Urans aus den sauren Laugen erhielt man ein Produkt mit nur wenigen Prozenten Uran. Daher ist der Fällung eine Reinigung vorgesetzt. Nach dem Abtrennen des Urans muß die Restlösung, die neben etwas freier Säure die Verunreinigungen enthält, abgestoßen werden. Dabei entstehen vor allem in dichter besiedelten Gebieten mit geordneter Wasserwirtschaft zusätzliche Kosten durch die notwendige Abwasseraufbereitung.

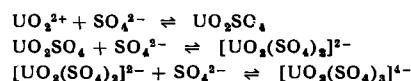
Eine zweite Möglichkeit ist die Laugung der Uran-Erze, vor allem der großen Gruppe der Uranglimmer mit einer Soda-Bicarbonat-Lösung. Das Uran bildet dabei einen wasserlöslichen Carbonato-Komplex $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, der in der durch das Bicarbonat gepufferten Lösung stabil ist. Die alkalische Laugung ist sehr selektiv, da die üblicher-

weise vorkommenden Begleitelemente zur Bildung solcher Carbonato-Komplexe nicht befähigt sind. Eine Zwischenreinigung der Lösungen vor der Fällung ist daher nicht notwendig. Das Uran kann durch Erhöhung des p_H -Wertes der Lauge mit Natronlauge wieder ausgefällt werden. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Uranates kann die Mutterlauge durch Einleiten von Kohlensäure – beispielsweise aus Rauchgasen – regeneriert und so ohne neuen Chemikalienaufwand wieder zur Laugung benutzt werden.

Bei der Verarbeitung von Erzen mit vierwertigem Uran können als Oxydationsmittel in schwefelsaurer Lösung Braunstein und Chlorat eingesetzt werden. In alkalischer Lösung sind nur Persulfat und Permanganat hinreichend wirksam. Bei Drucklaugungen, die die Anwendung hoher Temperaturen (140°C bis 160°C) zulassen, kann auch Luftsauerstoff als Oxydationsmittel benutzt werden. Unter Umständen läßt sich dabei die für den Aufschluß notwendige Schwefelsäure aus vorhandenem oder zugesetztem feingemahlenem Pyrit direkt in der Laugungstrübe gewinnen. Infolge des hohen apparativen Aufwandes hat dieses Verfahren nur in Sonderfällen Eingang in die Praxis gefunden¹³⁾.

Sehr reiche Erze mit unzersetzter und säurebeständiger Gangart können auch mit Salpetersäure gelaugt werden, was für die nachfolgende Reinigung von Vorteil ist.

Für die Aufarbeitung der schwefelsauren Lösungen verfügt man heute über zahlreiche Verfahren, die sich unter den Stichworten Ionenaustausch und Solventextraktion zusammenfassen lassen. Die ursprünglich angewandten Reinigungsmethoden durch fraktionierte Fällung der Hydroxyde bzw. der basischen Sulfate oder durch Zwischenfällung von Phosphaten, Arsenaten oder anderen schwer löslichen Uran-Verbindungen sind umständlich und kostspielig und werden kaum mehr angewandt. Ionenaustausch und Solventextraktion benutzen die starke Neigung des Uranyl-Ions zur Bildung von komplexen Ionen. In schwefelsauren Lösungen steht das Uranyl-Ion im Gleichgewicht mit anionischen Sulfato-Komplexen:



Die schwefelsauren Aufschlußlösungen haben Sulfatkonzentrationen zwischen 20 und 70 g/l und werden auf einen p_H -Wert zwischen 1 und 2 eingestellt. Uran liegt darin weitgehend als Sulfato-Komplex vor, während nur wenige der natürlich vorkommenden Verunreinigungen in merklichem Maße ähnliche Komplexe bilden.

Die Ionenaustauschverfahren benutzen stark basische Anionenaustauscher, womit der Sulfato-Komplex des Urans selektiv auch aus sehr verdünnten Lösungen abgetrennt werden kann^{14, 15)}. Von den häufiger vorkommenden Verunreinigungen geht nur dreiwertiges Eisen in störendem Ausmaß mit. Die Störung kann durch Reduktion des Eisens in den zweiwertigen Zustand vermieden werden, da zweiwertiges Eisen keine komplexen Anionen bildet. Der beladene Austauscher wird mit angesäuerten, etwa 1 n Nitrat- oder Chlorid-Lösungen eluiert und damit regeneriert. Der Ionenaustauschprozeß kann dann nicht angewendet werden, wenn neben Uran noch merkliche Mengen sog. Austauschergiffe vorhanden sind. So wird z. B. Molybdän vom Austauscher so stark fixiert, daß eine Regenerierung nur sehr schwer möglich ist, beispielsweise mit

⁹⁾ M. E. Wadsworth u. J. B. Cutler, Mining Engng. 8, 830 [1956].
¹⁰⁾ D. J. Pye, Engng. Mining J. 156, 94 [1955].

¹¹⁾ C. M. Wheeler u. a., USAEC-Bericht AECO-2946; Battelle Memorial Inst. 20, 8, 1954.

¹²⁾ A. C. Richardson u. a., USAEC-Bericht, BMI-JDS-195; Battelle Memorial Inst. 30, 6, 1949.

¹³⁾ J. Halpern u. F. A. Forward, Bull. Instn. Mining Metallurgy 66, 181 [1956/57]. R. G. Beverley u. a., J. Metals 9, 746 [1957].

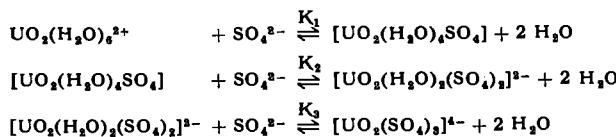
¹⁴⁾ D. E. R. Ayres u. R. J. Westwood, J. South African Inst. Mining Met. 57, 7, 459 [1957].

¹⁵⁾ D. Kaufman u. G. W. Lower, USAEC-Bericht, AECO-68; Am. Cyanamid Co. 1955.

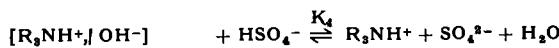
konz. Salzsäure, die aber den Austauscher angreift. Andere Austauschergifte¹⁶⁾ sind Hexacyanokobaltate, wie sie bei der Verarbeitung der Rückstände aus der Goldlauge in der Südafrikanischen Union auftreten, und Polythionate, die sich durch partielle Oxydation von Sulfiden bilden können. Störend wirken ferner Titan, Kieselsäure und höhere Konzentrationen an Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ und AsO₄³⁻.

Die Solventextraktionsverfahren zur Abtrennung des Urans aus schwefelsauren Lösungen benutzen im Prinzip gleichfalls Ionenaustauschreaktionen^{17, 18)}. Der Sulfato-Komplex wird hier jedoch nicht an ein Festion als Gegenion gebunden, sondern bildet mit einem aliphatischen Amin wie Didodecylamin oder Triisooctylamin eine in der organischen Phase lösliche Verbindung. Als Lösungsmittel dient ein höherer Kohlenwasserstoff (Schwerbenzin). Auch flüssige Kationenaustauscher, die das Uranyl-Ion binden, können verwendet werden. Als solche dienen Dialkylphosphorsäuren, z. B. Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure. Die Reextraktion des Urans aus der organischen Phase kann in beiden Fällen mit Sodalösung vorgenommen werden, wodurch das Extraktionsmittel zugleich regeneriert wird. Amine gehen dabei in Form freier Basen, Alkylphosphorsäuren als Natriumsalze in die Extraktion zurück. In diesem Falle muß, um die Bildung einer dritten Phase zu vermeiden, der organischen Phase ein Lösungsvermittler für diese Natriumsalze zugesetzt werden. Dafür haben sich höhere Alkohole wie n-Decylalkohol oder neutrale Phosphorsäureester wie Tributylphosphat bewährt. Bei Alkylphosphorsäuren kommen für die Reextraktion auch angesäuerte Salzlösungen oder konzentrierte Säuren in Betracht, wegen der Rückgewinnungsmöglichkeit durch De-

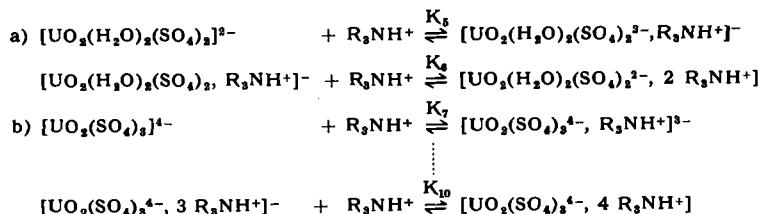
1. Bildung des Anions (wässrige Phase)



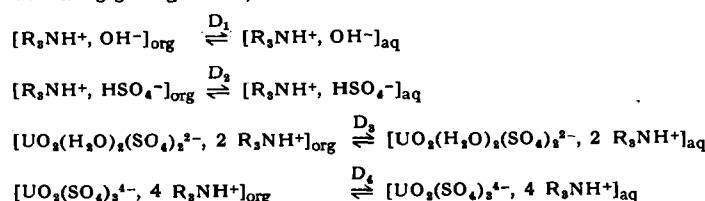
2. Bildung des Kations (wässrige Phase)



3. Bildung der extrahierbaren Verbindung (wässrige Phase)



4. Verteilungsgleichgewichte, z. B.



5. Reaktionen in der organischen Phase, z. B.

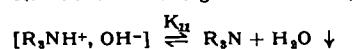


Tabelle 1. Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte

¹⁶⁾ D. A. Everest u. a., Intern. Konf. friedl. Nutzung Atomenergie, Genf 1958, P. 101.

¹⁷⁾ K. B. Brown u. a., ebenda, P. 509.

¹⁸⁾ E. H. Crabtree u. C. J. Lewis, Mining Congr. J., Dezember 1956.

stillation vorzugsweise Salzsäure. Das Extraktionsmittel wird in diesem Falle in Form der freien Alkylphosphorsäure zurückgewonnen. Ein Schema einiger Reaktions- und Verteilungsgleichgewichte bei der Extraktion zeigt Tabelle 1. Die Überlagerung dieser Gleichgewichte ergibt recht komplizierte Verhältnisse. Eine Berechnung der Verfahrensdaten mit Hilfe von Stoff- und Gleichgewichtskonstanten ist daher sehr langwierig, wenn nicht unmöglich. In zahlreichen Fällen scheitert sie schon daran, daß die erforderlichen Daten nicht bekannt sind. Die experimentelle Ermittlung ist generell vorzuziehen.

Für die Extraktion des Urans aus salpetersauren Lösungen eignen sich speziell Tributylphosphat, in Schwerbenzin gelöst, und Methylisobutylketon (Hexon), daneben andere Ketone und einige Äther. Diese Extraktionsverfahren sind so selektiv, daß bei sorgfältiger Führung des Prozesses unmittelbar ein hochreines Produkt hergestellt werden kann.

Aus den Eluaten des Ionenaustausches bzw. aus den Reextrakten der Flüssig-flüssig-Extraktion ist schließlich das Uran in Form einer festen versandfähigen Verbindung zu isolieren. Hierzu werden die Lösungen, gegebenenfalls nach vorherigem Verkochen von Kohlendioxyd in schwefelsaurer Lösung, mit Ammoniak, Natronlauge oder Magnesia neutralisiert, wobei eine Mischung von Uranat und Uranhydroxyd ausfällt. Das Produkt wird anschließend abfiltriert, granuliert und getrocknet. Der so erhaltene „yellow cake“ enthält zwischen 65 und 90% U₃O₈ und stellt das handelsübliche Konzentrat dar.

In den letzten Jahren sind Verfahren entwickelt worden, anstelle des Konzentrates direkt ein für die Metallerzeugung geeignetes hochreines Urantetrafluorid herzustellen. Hierzu wird aus den Eluaten bzw. Reextrakten nach Reduktion in die vierwertige Stufe und einer weiteren Reinigung das Uran mit Flußsäure gefällt¹⁹⁻²¹⁾. Die Schwierigkeiten der Verfahren liegen unter anderem in der Notwendigkeit, das gefallte Fluoridhydrat ohne Hydrolyse zu entwässern und die notwendige Reinheit zu erreichen. Die Verfahren haben bisher noch keine technische Anwendung gefunden. Das gleiche gilt für die Versuche, ein für die Herstellung keramischer Brennstoffelemente geeignetes Urandioxyd direkt bei der Erzverarbeitung zu erzeugen.

Verarbeitung der Uranerze

Die technischen Verfahren gliedern sich normalerweise in folgende Betriebsabschnitte:

1. Brechen, eventuell mit nachfolgender Sortierung,
2. Mahlen, eventuell mit nachfolgender Flotation oder Schweretrennung,
3. Laugen, —
4. Abtrennen des Rückstandes von der uran-haltigen Lösung, —
5. Abtrennen des Urans von den Lösungsgenossen durch Ionenaustausch oder Flüssig-flüssig-Extraktion (bei alkalischer Laugung kann auf diese Arbeitsstufe verzichtet werden), —
6. Fällen des Urans aus der Lösung mit Natronlauge, Ammoniak oder Magnesiumoxyd, —
7. Filtern, Granulieren und Trocknen des erhaltenen Niederschlages.

In dieses Schema lassen sich zwei Methoden nicht oder teilweise einordnen:

Bei der „Solventlaugung“ wird das zerkleinerte Erz mit starker Schwefelsäure durchtränkt, etwa 24 h gelagert,

¹⁹⁾ R. S. Long u. a., Intern. Konf. friedl. Nutzung Atomenergie, Genf 1958, P. 498.

²⁰⁾ R. J. Allen u. a., ebenda, P. 503.

²¹⁾ J. R. Higgins u. a., ebenda, P. 506.

wobei das Uran in lösliche Form gebracht wird. Aus dem so „ausgereiften“ Material wird anschließend nach Konditionierung mit Ammoniumnitrat-Lösung das Uran mit einer Lösung von Tributylphosphat in Schwerbenzin als Uranylinitrat extrahiert. Man erhält so in einem einfachen Verfahren ein recht reines Produkt²²⁾. Die technische Anwendung scheiterte bisher daran, daß mit dem ausgeaugteten Rückstand zu viel Extraktionsmittel verloren geht.

In Frankreich ist vor kurzem ein Verfahren veröffentlicht worden, mit dem die fraktionierte Fällung eines Vorkonzentrates mit Kalkmilch wieder aufgegriffen wird. Aus dem so erhaltenen, etwa 10-proz. Vorprodukt wird das Uran jedoch nicht wie früher durch Umfällungen angereichert, sondern es wird nach Zusatz von Eisen(III)-sulfat und nach Erhitzen auf ca. 400 °C als Uranylsulfat durch eine einfache Laugung mit Wasser wieder herausgelöst.

Der Laugungstrübe wird Calciumnitrat zugesetzt, wodurch Gips ausfällt und das Uran in Uranylinitrat übergeführt wird. Nach Filtrieren wird mit Tributylphosphat-Schwerbenzin extrahiert. Die uran-freie Lösung wird mit Calciumcarbonat neutralisiert, wobei die Verunreinigungen ausfallen und Calciumnitrat zurückgewonnen wird. Es wird im Kreislauf geführt. Der für europäische Verhältnisse wesentliche Vorteil ist der, daß bei diesem Verfahren keine sauren Abwässer anfallen²³⁾. Eine nach diesem Verfahren arbeitende Großanlage soll in Frankreich gebaut werden.

Die Zerkleinerung des Roherzes geschieht mit Standard-Brechaggregaten wie Beckenbrechern oder Kreiselbrechern. In manchen Fällen können mit Vorteil auch Prallbrecher benutzt werden, in denen die spröden und leicht zerreiblichen Uranmineralien bevorzugt zerkleinert werden. Anschließend kann u. U. ein Teil des uran-freien oder doch sehr uran-armen Muttergestein durch Absieben ausgehalten werden.

Zum Mahlen benutzt man Standard-Apparate wie Stabmühlen oder Kugelmühlen. Nur für den Fall, daß das gemahlene Erz einem Glüh- oder Röstprozeß unterworfen werden soll, wird trocken gemahlen, meist mit nachgeschalteten Windsichtern. Normalerweise wird mit im Kreislauf geschalteten Rechen- oder Spiralklassierern gearbeitet. Auch bei der Mahlung ist eine selektive Zerkleinerung, die eine Uran-Anreicherung gestattet, möglich.

Das Laugen geschieht in allen größeren Anlagen kontinuierlich in einer Reihe kaskadenförmig angeordneter Gefäße mit 3 bis 20 m³ Volumen. Ob die Laugungsgefäß besser mit schnell laufenden Turbinenrührern oder langsam laufenden Blattrührern auszurüsten sind, ist noch nicht ganz entschieden. Dem geringeren Investitionsaufwand der schnell laufenden Rührer steht z. B. ein höherer Verschleiß durch Abrieb entgegen. Bei saurer Laugung kommt in erster Linie Holz als Gefäßmaterial in Frage. Daneben werden auch weichgummierte und in Sonderfällen ausgesteinte Gefäße benutzt. Gelegentlich werden zur Laugung auch Pachucatanks und ähnliche, luftgerührte Behälter verwendet, bei denen allerdings die für die Rührung aufzuwendende Energie recht hoch ist. Für Drucklaugungen verwendet man Druckpachucas und Autoklaven mit mechanischer Rührung. Das Gewichtsverhältnis von Feststoff zu Flüssigkeit liegt bei allen Laugungsarten ungefähr bei 1. Die Laugungszeiten schwanken je nach Erz und Laugungsart zwischen 2 und 48 h, die Laugungstemperaturen zwischen 20 °C und 90 °C. Durch Anwendung von erhöhtem Druck lassen sich unter günstigen Umständen die Laugungszeiten erheblich, etwa bis auf 1/10, verringern.

Das Abtrennen der uran-haltigen Lösung vom Laugungsrückstand ist durch Filtration oder Dekantation möglich. Die damit zusammenhängenden Schwierigkeiten sind bereits erwähnt worden.

Für die Filtration werden neben Bandfiltern vor allem Drehfilter benutzt, die in mehreren Stufen mit Zwischenaufschlammungen hintereinandergeschaltet werden. Die Möglichkeit, mit verhältnismäßig geringen Waschwassermengen auszukommen und die Waschwässer im Gegenstrom zum Feststoff zu führen, erlaubt die Gewinnung relativ konzentrierter Lösungen. Die Betriebskosten der Filtration sind allerdings hoch.

Demgegenüber ist die Gegenstromdekantation in einer Reihe von Wascheinrichtungen im Betrieb billiger. Da hierbei der Feststoff-

²²⁾ P. Galvanec u. M. S. Pelland, USAEC-Bericht, WJN-31, Nat. Lead Co. 1955.

²³⁾ P. Mourat, Intern. Konf. friedl. Nutzung Atomenergie, Genf 1958, P. 1255.

gehalt, der bei der Laugung etwa 50 % beträgt, auf 15 bis 20 % herabgesetzt werden muß und außerdem für das Auswaschen keine Verdrängungseffekte nutzbar gemacht werden können, läßt sich eine gewisse Verdünnung der Lösungen nicht vermeiden.

Trotz der Einführung der bereits erwähnten Flockungsreagenzien bleibt die vollständige Fest-flüssig-Trennung zur Erzeugung klarer Lösungen relativ aufwendig. Die neuere Entwicklung auf dem Gebiet des Ionenaustausches macht es jetzt möglich, auf eine völlige Klärung der Laugen zu verzichten und statt dessen nur von groben, sandigen Bestandteilen befreite Schlammtrübe zu verarbeiten. Für die Entsandung werden Rechenklassierer in Kombination mit Hydrozyklonen oder neuerdings auch nur aus Hydrozyklonen bestehende Trennkaskaden verwendet.

Bei den Ionenaustauschverfahren unterscheidet man zwei Techniken. „Klassisch“ wird die uran-haltige Lösung über Ionenaustauscher im Festbett geführt, wie dies aus der Praxis der Wasserenthärtung bekannt ist. Ein solches Vorgehen setzt klare Lösungen voraus. Zahlreiche Großanlagen in der Südafrikanischen Union, in Kanada, in den USA und in Frankreich arbeiten in dieser Weise.

Das erste Verfahren zur Verarbeitung von schlammhaltigen Trüben wurde in den USA entwickelt. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß ein grobkörniger Austauscher in Siebkörbe eingefüllt wird, die in Trögen, die von der Trübe langsam durchflossen werden, auf- und abbewegt werden²⁴⁾. Dabei wird der Austauscher mit Uran beladen. Die Elution geschieht in gleicher Weise. Die großen Hoffnungen, die man auf dieses Verfahren setzte, das technisch in mehreren Großanlagen angewendet wird, haben sich indessen nur zum Teil erfüllt. Die Gründe hierfür sind verschiedener Art: Der benötigte, besonders grobkörnige Austauscher ist teurer als der normale und hat eine geringere Kapazität. Auch erwies sich der Abrieb der Austauscherkörper größer als ursprünglich angenommen. Schließlich ist auch die umfangreiche Mechanik empfindlich und störanfällig.

Auch das zweite, modernere „Resin-in-Pulp“-Verfahren (RIP) stammt aus den USA²⁵⁾. Es wurde von der Infilco Inc. entwickelt. Die Technik des Verfahrens ist schematisch in Abb. 4 dargestellt. Die schlammhaltige Erztrübe

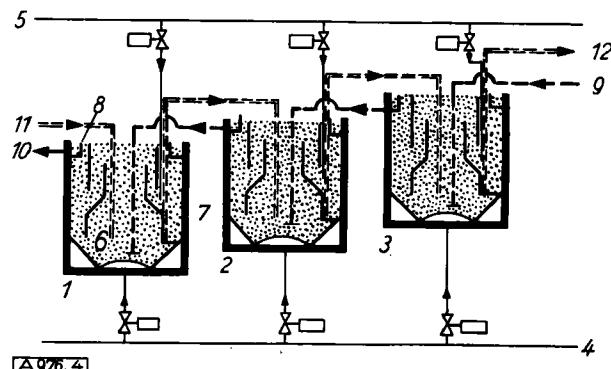


Abb. 4. Kontinuierliches Gegenstrom-Ionenaustausch-Verfahren der Infilco Inc. 1–3 Röhrengläser, 4 Druckluft für Rührung, 5 Druckluft für Austauschertransport, 6 Mischkammer, 7 Absetzkammer, 8 Trübeüberlauf, 9 Zulauf uran-haltiger Trübe, 10 Ablauf uran-freier Trübe, 11 Zulauf entladener Ionenaustauscher, 12 Ablauf beladener Ionenaustauscher

wird mit einem Austauscher normaler Körnung in luftgerührten Behältern nach Art von Accelatoren®, wie sie aus der Wasseraufbereitung bekannt sind, intensiv gemischt und nach Einstellung des Gleichgewichtes der Uran-Adsorption durch Dekantieren oder — bei hohen Trübedichten — durch Absieben wieder getrennt. Trübe und Austauscher durchlaufen mehrere Gefäße im Gegenstrom. Die Elution verläuft analog. Das Verfahren arbeitet vollständig kontinuierlich. Die bis jetzt vorliegenden Betriebs-

²⁴⁾ R. F. Hollis u. a., Intern. Konf. friedl. Nutzung Atomenergie, Genf 1955, Band 8, New York 1956, S. 54.

²⁵⁾ Bull. 1930 der Infilco Inc. Tucson, Arizona/USA, 1957.

ergebnisse scheinen sehr günstig zu sein und zeigen eine Überlegenheit über das Siebkorbverfahren²⁶).

Die neueste Entwicklung auf diesem Gebiet ist ein Verfahren, das mit pulsierten Ionenaustauschkolonnen uranhaltige Trüben kontinuierlich zu verarbeiten gestattet²⁷). Ein Fließbild des Verfahrens gibt Abb. 5: Die entsandete Trübe wird aufwärts durch ein Austauscherbett gepumpt, das am Kopf der Kolonne durch ein Sieb niedergehalten wird. Ein Verstopfen des Bettes wird durch eine langsame Pulsation, die den Austauscher ständig in der Schwebelage hält, verhindert. Die Gegenstromwirkung bleibt bei der langsamen Pulsation erhalten. Das beladene Harz verlässt im Rhythmus der Pulsation die Kolonne am unteren Ende, die uran-freie Trübe wird am Kopf der Kolonne abgezogen. Zur Elution dient ein ähnlicher, ebenfalls pulsierter Apparat. Die erste Großanlage für dieses Verfahren ist in Australien im Bau.

Beide zuletzt geschilderten Verfahren geben zum erstenmal die Möglichkeit, verdünnte Lösungen aus armen Erzen kontinuierlich und ohne Klarfiltration zu verarbeiten.

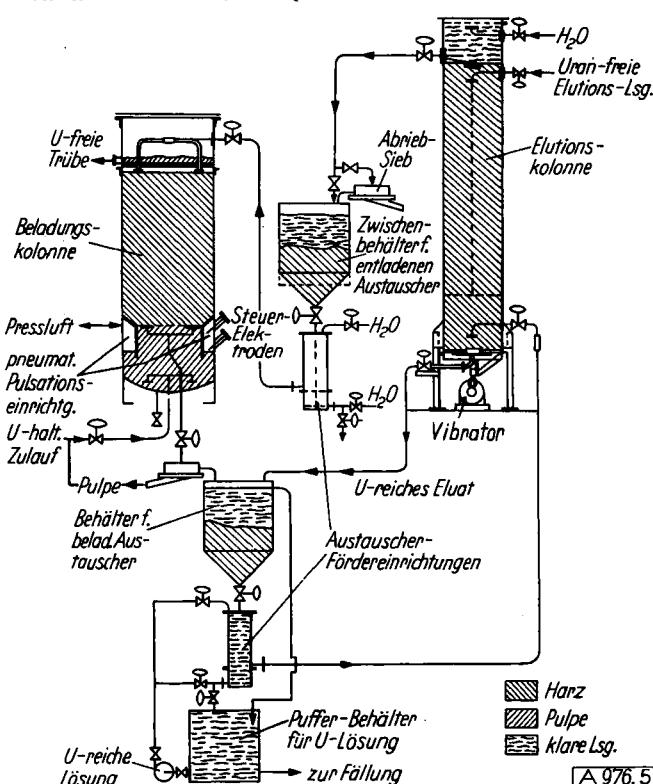


Abb. 5. Kontinuierliches Ionenaustausch-Verfahren der Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Australien

Für die Solventextraktion und die Re-extraktion können eine Reihe bereits für andere Prozesse bewährte Apparate wie Mixer-settler, Pump-settler oder Extraktionszentrifugen benutzt werden. Die Wirkungsweise eines mehrstufigen Pump-settlers besonders platzsparender Konstruktion ist in Abb. 6 dargestellt. Den Aufbau und Betrieb einer Extraktionszentrifuge zeigt Abb. 7. Beide Apparatetypen arbeiten vollkontinuierlich im Gegenstrom.

Die Solventextraktion setzt klare Lösungen voraus. Alle bisher angestellten Versuche, schlammhaltige Trüben zu verarbeiten, haben noch nicht zur Entwicklung technisch anwendbarer Verfahren geführt, da die Extraktionsmittelverluste sich als prohibitiv erwiesen.

Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit ist zu berücksichtigen, daß die Verluste an Extraktionsmittel vom durchgesetzten Flüssigkeitsvolumen abhängen, bei sehr verdünnten Lösungen also, auf die Einheit Uran bezogen, sehr hoch werden. Die untere Konzentrationsgrenze für die Konkurrenzfähigkeit der Solventextraktion mit dem Ionenaustausch liegt etwa im Bereich zwischen 0,5 und 1 g Uran pro Liter. Sind die Uran-Gehalte kleiner, wie zum Beispiel bei der Verarbeitung sehr uran-arm er Rückstände aus der Goldgewinnung in Südafrika, so arbeiten Ionenaustauschverfahren billiger.

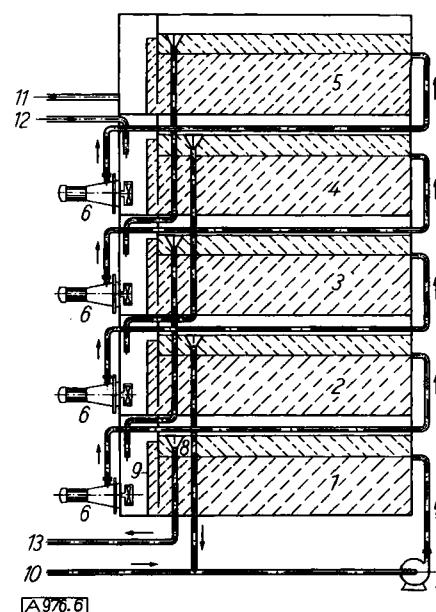


Abb. 6. Mehrstufen-Extraktor stehende Bauart der Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik mbH, Frankfurt/M. 1-5 Absetz-Kammern 6 Mischkümpfen für die Kammern 2-5, 7 Mischkümpfe für die Kammer 1, 8 Überlauftrichter für die leichte Phase, 9 Überlauf-Wehr für die schwere Phase, 10 Zulauf uran-haltige Lösung, 11 Ablauf uran-freie Lösung, 12 Zulauf uran-freies Lösungsmittel, 13 Ablauf uran-haltiges Lösungsmittel

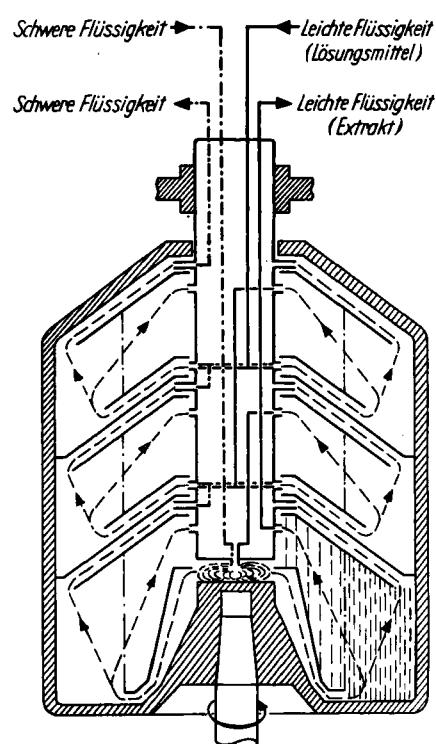


Abb. 7. Lurgi-Westfalia (Luwesta)-Extraktor der Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik mbH., Frankfurt/M. und der Westfalia Separator AG, Oelde/Westfalen

²⁶⁾ K. W. Lentz u. F. T. Temple, Ann. Meeting of the Amer. Inst. Mining Metall. and Petrol. Engrs. San Franzisco, Febr. 1959 (vgl. Chem. Engng. 66, Heft 9, 52 [1959]).

²⁷⁾ (vgl. Chem. Engng. 66, Heft 9, 52 [1959]).
T. V. Arden u. a., Intern. Konf. f. Friedl. Nutzung Atomenergie, Genf 1958, S. 1096.

Zum Fällen des Konzentrates werden Rührgefäße herkömmlicher Bauart benutzt. Bei kleineren Anlagen wird meist diskontinuierlich, in Großanlagen stets kontinuierlich gefällt. Im Falle der Verarbeitung soda-alkalischer Lösungen ist für eine quantitative Fällung eine Rührzeit von mehreren Stunden bei 90 °C und darüber erforderlich. Bei den relativ geringen hier in Frage kommenden Volumina werden für die Filtration Filterpressen oder Trommelfilter normaler Bauart eingesetzt. Für das Granulieren und Trocknen steht eine Vielzahl von herkömmlichen und neu entwickelten Apparaten zur Verfügung. Die Auswahl ist bedingt durch die Eigenschaften des Endproduktes und die Größe der Anlage. Besondere technische Probleme treten nicht auf.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Varianten der verschiedenen Arbeitsgänge und ihrer Kombinationsmöglichkeiten ist in Abb. 8 wiedergegeben. Man kann daraus

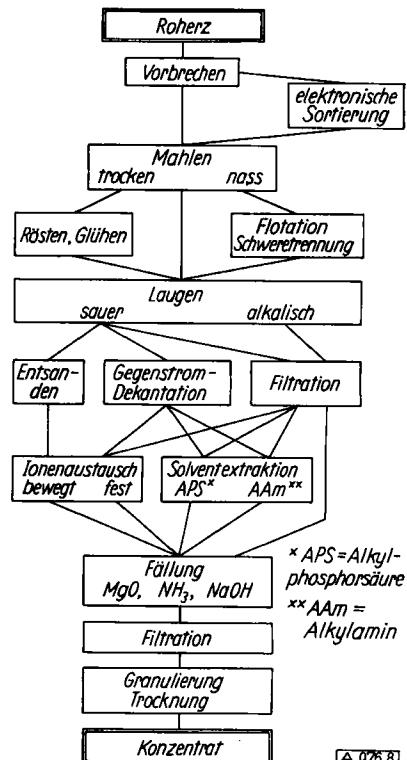


Abb. 8. Verarbeitungsschema für Uran-Erze

ablesen, daß für die Projektierung einer Uranerz-Verarbeitungsanlage eine sehr große Zahl von Kombinationsmöglichkeiten zu prüfen ist. Es kann keine Rede davon sein, daß es für die Uranerz-Verarbeitung ein Standardverfahren gibt.

Die Herstellungskosten für Uran-Konzentrate werden von drei Faktoren bestimmt: 1. den Abbaukosten des Uran-haltigen Gesteins einschließlich der Transportkosten zur Anlage, - 2. den Betriebskosten, - 3. den Investitionskosten der Verarbeitungsanlage.

Für die Abbaukosten werden Zahlen angegeben, die in USA und Kanada zwischen US-\$ 2,5 und 15 pro Tonne Gestein schwanken. Die Betriebskosten der Uranerz-Verarbeitung schwanken ebenfalls stark in Abhängigkeit vom Charakter des Erzes und der Größe der Anlage, und zwar zwischen US-\$ 5 und 11 pro Tonne durchgesetzten Erzes. Die Tatsache, daß diese Kosten zweckmäßig pro Tonne Erz angegeben werden, zeigt bereits, daß die Konzentrationskosten außerordentlich stark vom Uran-Gehalt des geförderten Gesteins abhängen. In diesem Zusammenhang ist folgende Relation von Interesse: Um bei einem vorgegebenen Uran-Preis wirtschaftlich gewinnen zu können, sind durchzusetzen bei einem Gehalt von

Von
0,5 % U ca. 100 t/d = 500 kg U/d
0,25 % U ca. 500 t/d = 750 kg U/d
0,1 % U ca. 1000 t/d = 1000 kg U/d

Die Investitionskosten hängen stark vom Durchsatz der Anlage ab, wie folgende Kostenzusammenstellung aus dem Blind River-Gebiet in Kanada zeigen möge²⁸⁾:

²⁸) Mining, Metallurgy and Geology in the Algoma Uranium Area, Canada; Sonderdruck v. 6. Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, 23. 9. 1957.

Durchsatz in t Erz/Tag	Investitionskosten in DM/t/Tag (abgerundete Werte)
5000	12000.—
2000	14000.—
1000	17000.—
500	21000.—
200 *)	27000.—
100 *)	33000.—
50 *)	40000.—

Die Zahlen gelten für die Verarbeitung eines armen primären Erzes mit etwa 0,1% U₃O₈.

Während noch bis vor wenigen Jahren strategische Erwägungen für die Festlegung des Uran-Preises maßgebend waren, wird der Uran-Preis jetzt mehr und mehr von Angebot und Nachfrage bestimmt. Der Preis ist von ursprünglich 12–15 \$/lb U_3O_8 auf \$ 8 gefallen und dürfte auch weiterhin noch sinken. Dies ist der Grund dafür, warum in den letzten Jahren die ursprünglich entwickelten Verfahren zur Uranerz-Verarbeitung intensiv mit dem Ziel der Kostensenkung überarbeitet und weiter entwickelt worden sind. Die Entwicklung ist noch nicht zum Stillstand gekommen.

Reinheitsanforderung

Die an ein Konzentrat zu stellenden Reinheitsforderungen hängen von den Reinheitsforderungen an das Endprodukt, also an den Kernbrennstoff und von den zur Weiterverarbeitung des Konzentrats benutzten Verfahren ab.

Es sind zwei Arten von Verunreinigungen zu unterscheiden. Die erste Gruppe umfaßt solche, die die technologischen Eigenschaften des Kernbrennstoffs, insbesondere des Uran-Metalls, ungünstig beeinflussen. Hierher gehören Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und einige andere. Von allgemeinerer Bedeutung sind jedoch die Elemente, die einen großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen aufweisen und dadurch die Neutronen-Bilanz im Reaktor ungünstig beeinflussen. Es sind dies besonders Bor, Cadmium, Hafnium und einige der Seltenen Erden, wie Gadolinium und Samarium. Während die für eine bestimmte tolerierbare Erhöhung des mittleren Einfangquerschnittes des Brennstoffes zulässige Menge an Kupfer, Eisen und zahlreichen anderen Elementen mit z. B. 0,5% Kupfer, leicht um Zehnerpotenzen unterschritten werden kann, müssen die ausgesprochenen „Neutronengifte“ bis auf Gehalte von < 1 ppm (g/t) entfernt werden. Die Angabe eines chemisch-analytisch erfaßbaren Reinheitsgrades schlechthin ist sinnlos und muß durch die Angabe eines bestimmten Neutronen-Einfangquerschnittes ersetzt werden (wissenschaftliche Maßzahl: $barn = 10^{-24} \text{ cm}^2$; technische Maßzahl: $\text{cm}^2/\text{cm}^3 = \text{cm}^{-1}$).

Die Verfahren zur Weiterverarbeitung des Konzentrates sind, was die Reinigung betrifft, weitgehend standardisiert. Man reinigt im allgemeinen durch Extraktion des Urans aus salpetersaurer Lösung mit einer Lösung von Tributylphosphat in Schwerbenzin und reextrahiert nach einer Zwischenwäsche der organischen Phase mit Wasser^{29).} In älteren Anlagen wird vereinzelt noch durch Extraktion mit Diäthyläther gereinigt, während in einer neuen Großanlage in den USA durch Verflüchtigung von Fluoriden und fraktionierte Destillation des Uranhexafluorids die notwendige Reinigung erreicht wird^{30).}

Reinheitsforderungen an das Endprodukt und Verfahren zur Weiterverarbeitung bestimmen im einzelnen die im Konzentrat tolerierbaren Verunreinigungen. Unter der Voraussetzung der Weiterverarbeitung durch Extraktion mit Äther oder Tributylphosphat sind in USA Spezifikationen für Uran-Konzentrate erarbeitet worden³¹⁾. Die

²⁹⁾ *J. C. Burger* u. *J. McN. Jardine*, ebenda, P. 228 (vgl. ferner P. 179, 1252, 1413).

³⁰⁾ S. Lawroski u. a., ebenda, P. 1552.

³¹) J. R. Nelli u. a., J. Metals 11, 33 [1959].

darin angegebenen maximal zulässigen Verunreinigungen werden im einzelnen durch folgende Überlegungen bestimmt:

1. Verunreinigungen können das Uran bei der Extraktion komplex in der wäßrigen Lösung zurückhalten und Ausbeuteverluste bedingen.
2. Verunreinigungen können durch die Extraktion nicht hinreichend abgetrennt werden. Hier werden die Reinheitsforderungen an das Endprodukt für die Festsetzung des tolerierbaren Gehaltes bestimmend.
3. Verunreinigungen können den Betrieb der Feinreinigung durch Korrosion, Niederschlagbildung, Schäumen und dergleichen stören.

Die Feinreinigung muß weiterhin in dem Maß ein reineres Produkt liefern, als bei der weiteren Verarbeitung zu Uran-Metall, Urandioxyd oder Urancarbid wieder Verunreinigungen eingeschleppt werden.

Analyse

Die Bemusterung eines Erzes, die für die Aufstellung der Metallbilanz unerlässlich ist, stellt bei den allgemein sehr armen Uran-Erzen einige Probleme. Den Zusammenhang zwischen Metallgehalt, Korngröße, Probemenge und Metallverteilung zeigt das Diagramm in Abb. 10. Die untere Begrenzungslinie gibt den günstigsten Fall, nämlich gleichmäßig verteilte und geringe Metallgehalte wieder, während die obere Begrenzungslinie den leider sehr häufigen ungünstigen Fällen ungleichmäßiger Verteilung zugrundelegen ist³²⁾. Man sieht aus der Abb. 9, daß bei Korngrößen zwischen 0,1 und 3 mm, wie sie im allgemeinen für die

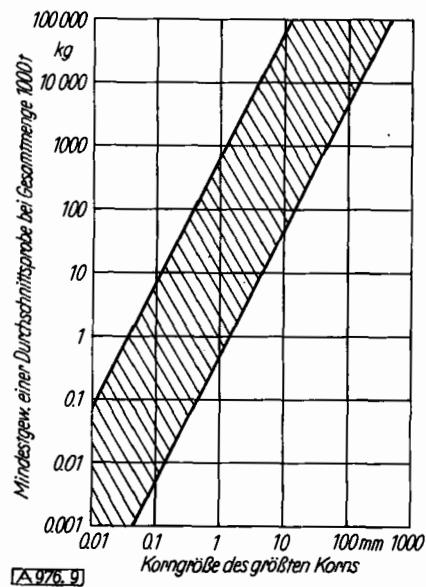


Abb. 9. Abhängigkeit der Probemenge vom Körndurchmesser (nach Taggart)

Uranerz-Laugung in Frage kommen, für eine brauchbare Bemusterung erhebliche Probemengen notwendig sind. Die Bemusterung des Konzentrates ist demgegenüber relativ einfach.

Die analytischen Verfahren sind je nach dem Gehalt an Uran verschieden. Bei niedrigen Uran-Gehalten in Erzen und Lösungen werden fluorimetrische, photometrische und polarographische Bestimmungsmethoden benutzt, bei höheren Gehalten in Erzen und Lösungen und für die Analyse des Konzentrates wird jedoch titrimetrisch gearbeitet. Zur

³²⁾ Analyse d. Metalle. Springer-Verlag, Berlin 1956, Bd. 3, S. 105.

Bestimmung der Verunreinigungen im Endprodukt wird vorzugsweise die Spektrometrie, oft nach vorangegangener chemischer oder physikalischer Anreicherung, herangezogen.

Gesundheitsschutz

Beim Umgang mit Uran ist auf zweierlei Rücksicht zu nehmen; nämlich auf seine Giftigkeit als Schwermetall, die der von Blei oder Barium ähnlich ist, und auf die Radioaktivität des Urans und seiner Zerfallsprodukte.

Die Giftwirkung macht sich nur bei einer Zufuhr per os bemerkbar. Dabei werden die großen Entgiftungsorgane, wie Leber und Niere, besonders betroffen.

Die Strahleneinwirkung des abgetrennten Urans auf die Epidermis überschreitet praktisch nie die Toleranzdosis. Die Hauptgefahr liegt im Einatmen uran-haltiger Stäube. Einmal eingeaatmetes Uran wird über die Bronchialwege nur sehr langsam wieder ausgeschieden. Als Schutz genügt das Tragen einer Staubmaske.

Gelten die vorstehenden Gesichtspunkte für Uran-Konzentrate, so sind bei den Uran-Erzen andere Faktoren maßgebend. Bei den allgemein sehr niedrigen Uran-Gehalten zwischen 0,1 und 0,5% ist beim Brechen und gegebenenfalls trocknen Mahlen die Silicose-Gefahr ähnlich groß wie die einer Strahlenschädigung. Wirksame Staubabzugsvorrichtungen, die auch das freiwerdende Radon erfassen, sind in jedem Falle vorzusehen. Radon wird auch bei der Lagerung frei, weswegen die Lagerräume wirksam zu ventilieren sind. Das Radon selbst ist nicht so sehr das Ausschlaggebende wie die aus dem Radon entstehenden radioaktiven Niederschläge. Sie bilden sich nicht nur in den Bronchien, sondern vor allem auch in den Alveolen, aus denen sie auf natürlichem Wege nicht wieder entfernt werden. Sie führen schon bei sehr kleinen Konzentrationen zu einer malignen krebsähnlichen Entartung des Lungengewebes, wie sie unter der Erscheinung des Schneeberger Lungenkrebses bekannt ist.

Bei sorgfältiger Beachtung der durchaus einfachen Vorsichtsmaßnahmen und laufender Überwachung der Radioaktivität in der Anlage kann eine Strahlenschädigung des Betriebspersonals mit Sicherheit vermieden werden.

Schlußbemerkungen

Die Hydrometallurgie des Urans steht nach dem heutigen Stand der Technik in ihren einzelnen Verfahrensstufen schon weitgehend fest. Anpassungen an neue Fragen und Weiterentwicklungen, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Kostenverminderung, gehen jedoch noch lebhaft weiter.

Die Entwicklung der modernen Hydrometallurgie des Urans hat neue Anwendungen und Techniken auf dem Gebiet des Ionenaustausches, der Flüssig-flüssig-Extraktion und der Flockungsmittel erschlossen, deren Bedeutung weit über die Uran-Metallurgie hinausreicht. Die beim Uran gewonnenen Erfahrungen sind nicht nur bei der Gewinnung anderer „moderner“ Metalle, wie Thorium, Zirkonium, Hafnium, Beryllium u. a. angewandt worden, sondern versprechen auch für die Hydrometallurgie der gebräuchlichen Buntmetalle, wie Kupfer, Nickel, Kobalt usw. fruchtbar zu werden³³⁾.

Eingegangen am 15. Juli 1959 [A 976]

³³⁾ Eine ausgezeichnete Übersicht über die Hydrometallurgie des Urans mit zahlreichen Literaturangaben gibt die Monographie von J. W. Cleeg u. D. D. Foley: *Uranium Ore Processing*; Addison Wesley Publ. Co. Inc. Reading, Mass. (USA), Sept. 1958.