

①②

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: **79400553.8**

⑤① Int. Cl.³: **C 22 B 60/02**
C 25 B 1/00, C 01 G 43/00

②② Date de dépôt: **03.08.79**

③① Priorité: **17.08.78 FR 7823950**

④③ Date de publication de la demande:
05.03.80 Bulletin 80/5

⑥④ Etats Contractants Désignés:
AT BE DE GB IT NL

⑦① Demandeur: **RHONE POULENC INDUSTRIES**
22, avenue Montaigne
F-75008 - Paris(FR)

⑦② Inventeur: **Nenner, Thomas**
17, rue de la Brise
F-92370 Chaville(FR)

⑦② Inventeur: **Foraison, Dominique**
130, rue de Clignancourt
F-75018 Paris(FR)

⑦④ Mandataire: **Robineau, Bernard et al,**
RHONE POULENC Service Brevets Chimie et Polymères
B.P. 753
F-75360 Paris Cedex 08(FR)

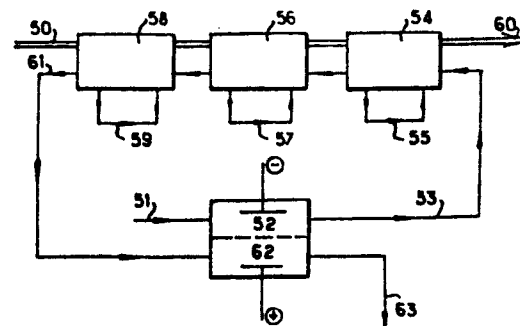
⑤④ **Procédé de récupération de l'uranium contenu dans une phase organique.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de récupération et de concentration de l'uranium (VI) contenu dans une phase organique.

On traite en continu la phase organique dans une zone de contact, au moyen d'une solution aqueuse complexante de l'uranium (IV) contenant un agent oxydo-réducteur à l'état réduit, la solution aqueuse provenant en totalité ou en partie du compartiment cathodique d'une cellule électrolytique à séparateur, sous tension de courant continu. La phase aqueuse sortant de la zone de contact alimente en totalité ou en partie le compartiment anodique de la cellule électrolytique.

Application à la récupération et à la concentration de l'uranium contenu dans un acide phosphorique de voie humide.

Fig. 4



EP 0 008 552 A1

PROCEDE DE RECUPERATION DE L'URANIUM
CONTENU DANS UNE PHASE ORGANIQUE

5

La présente invention concerne un procédé de récupération de l'uranium contenu dans une phase organique complexante et elle concerne plus particulièrement la concentration et la purification de l'uranium extrait d'un acide phosphorique de voie humide.

10 Il est connu de récupérer l'uranium de solutions aqueuses le contenant à des concentrations faibles, en le séparant des autres espèces (le cas échéant valorisables) constitutives des minerais traités, au moyen d'un ensemble d'extractions liquide-liquide et de traitements chimiques ayant pour but d'isoler l'uranium et de le
15 récupérer sous forme d'oxyde U_3O_8 de pureté élevée, utilisable comme source de combustible nucléaire. Ces procédés s'appliquent à la récupération à des minerais tels que les roches phosphatées, fournissant par ailleurs l'acide phosphorique ou à des minerais d'origines diverses à teneur plus ou moins élevée en uranium présent le plus
20 souvent sous forme d'oxydes. Le procédé comporte généralement le traitement du minerai à l'aide d'un acide fort et concentré tel que les acides sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, nitrique, pour fournir une solution aqueuse contenant des ions uranyl à l'état très dilué conjointement avec d'autres ions contaminants, d'où l'on ré-
25 cupère l'uranium.

Un exemple typique de traitement d'une telle solution est décrit par F.J. Hurst et D.J. Crouse - Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., vol. 11, n° 1, 1972, pages 122-128 à partir d'un acide phosphorique brut de voie humide résultant de l'attaque d'une roche
30 phosphatée par l'acide sulfurique.

La solution résultante dans laquelle l'uranium se trouve ou est transformé à l'état oxydé U (VI) est soumise à un premier cycle

d'extraction de l'uranium au moyen d'un solvant organique constitué par un mélange synergique d'extractants, de l'acide di-(2 éthylhexyl) phosphorique (désigné par HDEHP) et d'oxyde de trioctylphosphine (désigné par TOPO), dilués dans un hydrocarbure du type kérosène. L'uranium est alors extrait dans le solvant organique sous forme d'un complexe d'uranyl formé entre les ions de l'uranium (VI) UO_2^{2+} et le mélange synergique des extractants. L'uranium est ensuite récupéré de la phase organique dans laquelle il a été extrait, par contact avec une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant suffisamment d'ions fer (II) pour réduire l'uranium (VI) en uranium (IV) qui, non extrait par le solvant organique, est transféré en phase aqueuse. Cette phase aqueuse est ensuite réoxydée pour amener à nouveau l'uranium au degré d'oxydation (VI) puis est soumise à un deuxième cycle d'extraction par une phase organique contenant le mélange synergique d'extractants HDEHP-TOPO pour obtenir finalement après réextraction de l'uranium par une solution de carbonate d'ammonium, un carbonate mixte d'uranium et d'ammonium suffisamment pur.

Ce procédé présente des inconvénients au plan de son exploitation industrielle. Notamment la réextraction réductrice dans le premier cycle nécessite l'adjonction d'ion fer (II) que l'on obtient par attaque du fer par l'acide phosphorique, qui est une réaction lente et difficile ou par introduction d'un sel de fer (II) - ce qui implique l'introduction d'un anion supplémentaire. Quoiqu'il en soit, cette façon d'opérer présente l'inconvénient d'introduire une quantité notable de fer dans l'acide phosphorique qui gêne sérieusement le deuxième cycle de purification de l'uranium en aval. De plus ce deuxième cycle d'extraction est effectué sur la solution aqueuse oxydée et un traitement par un oxydant est nécessaire. Si cette oxydation est pratiquée au moyen de l'air, l'opération est lente et nécessite un appareillage conséquent. Si cette oxydation est pratiquée au moyen d'un oxydant chimique, elle implique l'introduction d'ions étrangers nuisibles ; par exemple l'introduction d'ions chlorate fournit par réduction des ions chlorure qui sont des agents de corrosion puissants. Par ailleurs, l'emploi d'eau oxygénée est d'un prix de revient élevé.

Le procédé de l'invention comprend le traitement en continu dans une zone de contact d'une phase organique contenant un complexe d'uranyl formé entre les ions de l'uranium (VI) UO_2^{2+} et un extrac-

tant ou un mélange d'extractants non miscible à l'eau, éventuellement un excès d'extractant ou mélange d'extractants non complexé avec l'uranium, le cas échéant dilués par un solvant organique inerte non miscible à l'eau, au moyen d'une solution d'extraction aqueuse contenant un agent oxydo-réducteur, à l'état réduit, qui est réducteur de l'uranium (VI) en uranium (IV), dans ladite solution aqueuse, ce par quoi l'on réduit et extrait dans ladite solution aqueuse l'uranium sous la forme d'ions U (IV), puis la séparation d'une phase organique épuisée en uranium et d'une phase aqueuse chargée en uranium, le procédé étant caractérisé en ce que :

- 1) ladite solution aqueuse d'extraction provient en totalité ou en partie du compartiment cathodique d'une cellule électrolytique à séparateur sous tension de courant continu ;
- 2) ladite phase aqueuse provenant de ladite zone de contact et chargée en uranium alimente en totalité ou en partie le compartiment anodique de ladite cellule électrolytique à séparateur sous tension de courant continu, ce par quoi l'on recueille une phase aqueuse, concentrée en uranium substantiellement sous forme U (VI) et l'agent d'oxydo-réduction à l'état oxydé qui constitue la production.

Selon l'invention, la phase organique de départ contient un extractant pour les ions uranium (VI) mais extrayant peu l'uranium (IV). Ce type d'extractant est bien connu dans la technique. Il comprend les extractants cationiques parmi lesquels on peut citer à titre d'exemples non limitatifs, des produits tels que certains acides mono ou dialkylphosphoriques, alkylphosphoniques, alkylphenylphosphoriques, alkylphosphiniques, alkylpyrophosphoriques utilisés seuls ou en mélange, les chaînes alkyle comportant en général de 4 à 10 atomes de carbone. Le cas échéant, l'agent d'extraction tel que défini ci-dessus peut être associé à un agent synergique d'extraction bien connu tel que par exemple les alkylphosphates, alkylphosphonates, alkylphosphinates ou oxydes de trialkylphosphine. Parmi les couples convenant bien au cas de l'extraction de l'uranium de l'acide phosphorique, on peut citer à titre d'exemple le mélange acide di(2 ethylhexyl) phosphorique - oxyde de trioctylphosphine. Il comprend de même des extractants anioniques tels que certaines alkylamines secondaires ou tertiaires non solubles dans l'eau et des extractants bien connus, à caractère neutre, non miscibles dans l'eau tels que des phosphates de trialkyle.

La phase organique contient, le cas échéant, un diluant organique inerte vis-à-vis des extractants afin d'améliorer les propriétés hydrodynamiques de la phase organique. Selon l'invention, de nombreux solvants organiques ou leurs mélanges peuvent être utilisés en tant que diluant. A titre illustratif, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques comme le kérosène, aromatiques, halogénés et des éthers de pétrole, etc... En général, les caractéristiques du diluant inerte ne sont pas critiques bien que certains présentent des avantages dans des conditions particulières d'utilisation.

La concentration de l'extractant dans le diluant peut varier dans de larges limites comprises entre 0,05 molaire et l'extractant pur. Toutefois, du point de vue pratique, on utilise habituellement des solutions d'extractant comprises entre 0,1 et 2 molaire. Dans le cas de l'utilisation d'un extractant conjointement avec un agent synergique d'extraction, la solution va de 0,1 à 2 molaire pour l'extractant et de 0,01 à 2 molaire pour l'agent synergique.

La phase organique de départ contient de l'uranium au degré d'oxydation (VI), compte tenu des conditions de réalisation de cette solution. Elle contient également d'autres espèces chimiques en fonction de ses conditions de réalisation. Notamment dans le cas d'une solution obtenue par extraction liquide-liquide d'un acide phosphorique brut de voie humide, elle contient habituellement de l'acide phosphorique et d'autres anions et des cations de métaux comme Al, Fe, Ti, V, etc... à l'état faiblement concentré. La concentration en uranium de la phase organique est généralement comprise entre 20 et 3000 mg exprimée en uranium métal par litre de phase, de préférence entre 50 et 500 mg par litre.

La solution aqueuse qui est mise en contact avec la phase organique précédente contient, en général, un acide fort et complexant tel que l'acide phosphorique ou chlorhydrique et éventuellement, d'autres acides ou leurs mélanges, avec la restriction que la présence de ces acides ne conduise pas à une précipitation de l'uranium. La solution aqueuse contient également un agent d'oxydo-réduction de l'uranium (VI) en uranium (IV), l'agent étant à l'état réduit. Le potentiel électrochimique du couple oxydo-réducteur précédent dans la solution aqueuse considérée est tel qu'il soit inférieur à celui du couple uranium (VI) - uranium (IV) dans ladite solution. Un couple oxydo-réducteur représentatif est le couple fer (III)/fer (II). Par conséquent, dans le cas d'utilisation de ce cou-

ple, la solution aqueuse contient du fer au degré d'oxydation (II). Afin de déplacer l'équilibre de la réaction entre les ions U (VI) et Fe (II) d'une part et U (IV) et Fe (III) d'autre part, dans le sens favorable à la production d'ions U (IV), il y a lieu que la solution contienne un important excès d'ion fer (II) par rapport aux ions uranium. La concentration de la solution en fer au degré d'oxydation (II) est habituellement comprise entre 0,5 et 100 grammes par litre. La concentration en acide fort de la solution peut varier dans de larges limites. Toutefois, dans la pratique, en vue d'obtenir un épuisement maximal en uranium de la solution organique, la concentration sera choisie en fonction des phases spécifiques utilisées et de la température. Dans le cas où l'acide fort et complexant de la solution aqueuse est l'acide phosphorique, sa concentration dans la solution doit être comprise entre 18 et 70 %, de préférence supérieure à 35 % en poids de P_2O_5 . La solution peut également contenir des ions fer au degré d'oxydation (III) ; le rapport de la concentration en ions fer (II) à la concentration en ions fer (III) peut varier dans de très larges limites. Toutefois dans la pratique, une valeur supérieure à 0,1 est indiquée, mais de préférence, elle est supérieure à 10.

La phase organique contenant l'uranium au degré d'oxydation (VI) et la solution aqueuse qui ont été décrites ci-dessus, sont mises en contact dans un appareil conventionnel d'extraction liquide-liquide. On peut réaliser cette mise en contact dans des mélangeurs-décanteurs, des colonnes garnies ou pulsées, ou tout autre appareil approprié, le contact étant à co-courant ou à contre-courant. La température lors de la mise en contact n'est pas critique mais pour des raisons pratiques on préfère opérer entre 20° C et 80° C, de préférence au voisinage de 50° C.

Le rapport des débits de la phase organique à la solution aqueuse d'extraction entrant dans la zone de contact n'est pas critique mais doit être maintenu le plus élevé possible afin de récupérer l'uranium sous forme d'une solution concentrée. Toutefois, une valeur comprise entre 20 et 50 conduit aux meilleurs résultats. Cet intervalle de valeur ne tient pas compte du recyclage interne dans la zone d'extraction.

Au cours de la mise en contact, on pense que l'équilibre de partage de l'uranium (VI) entre la phase organique et la solution aqueuse s'établit rapidement, tandis que la réduction de l'uranium

(VI) dans la solution aqueuse par l'agent réducteur est lente. La connaissance de cette cinétique de réduction et des isothermes de partage de U (VI) et de U (IV) entre les deux phases permet de régler les différents paramètres de la mise en contact en vue d'un résultat maximal de l'extraction.

La phase aqueuse sortant, après séparation, de la zone de contact précédente, contenant les ions U (IV) et l'agent d'oxydo-réduction à l'état partiellement oxydé, est de préférence divisé en deux courants alimentant chacun un compartiment d'une cellule électrolytique à séparateur sous tension de courant continu. Le premier courant dérivé alimente le compartiment cathodique de ladite cellule sous tension de courant continu, ce par quoi l'on réduit électrolytiquement l'agent d'oxydo-réduction. Ainsi dans le cas de l'utilisation du couple fer III/fer II comme agent oxydo-réducteur, on réduit des ions fer (III) en ions fer (II). Ensuite, ce premier courant alimente à nouveau la zone de contact avec la phase organique précédemment définie, pour constituer une boucle de circulation fermée. Après dérivation de ce premier courant, avant son introduction dans le compartiment cathodique de la cellule électrolytique, on lui adjoint une solution aqueuse contenant de préférence l'acide fort et complexant, et contenant des ions du couple oxydo-réducteur, en des quantités correspondantes à celles soutirées dans le deuxième courant dérivé, ceci afin d'équilibrer le bilan des matières. Dans le cas précis d'application du présent procédé au traitement d'une phase organique contenant de l'uranium (VI) et provenant de l'extraction d'un acide phosphorique brut de voie humide, la solution aqueuse ajoutée au premier courant dérivé comporte de l'acide phosphorique à une concentration équivalente à celle de la solution aqueuse circulant dans la précédente boucle. Dans le cas de l'utilisation comme agent oxydo-réducteur, du couple fer (III)/fer (II), le fer de cette solution ajoutée peut être sous la forme d'ions fer (II) ou fer (III) et peut provenir soit du fer présent dans l'acide phosphorique, soit de sel de fer (II) ou de fer (III) ajouté à cette solution, soit de l'attaque de fer par l'acide phosphorique.

Le deuxième courant dérivé alimente le compartiment anodique de ladite cellule électrolytique à séparateur sous tension de courant continu, l'intensité dans les deux compartiments étant égale, ce par quoi l'on recueille en tant que résultat, une phase aqueuse,

concentrée en uranium substantiellement sous forme U (VI) et contenant l'agent d'oxydo-réduction à l'état oxydé, qui constitue la production. La phase aqueuse sortant du compartiment anodique d'une
5 concentration élevée en uranium au degré d'oxydation (VI) subit des traitements physiques et chimiques subséquents, qui ne font pas partie de l'invention, en vue d'en récupérer l'uranium.

La cellule électrolytique utilisée pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention est une cellule à séparateur bien connue.
10 Comme séparateur, on peut utiliser un matériau poreux tel qu'une céramique ou une matière plastique rendue poreuse par frittage ou par introduction de porophore ou une membrane échangeuse d'ion. Parmi ces séparateurs, on préfère une membrane échangeuse d'ion cationique, de préférence constituée de polymère perfluoré à groupements
15 acide sulfonique. L'anode est en général constituée de graphite ou d'un métal recouvert d'un revêtement électroactif comme le couple Ti/alliage de métaux précieux. La cathode peut être constituée de différents métaux comme le platine, le plomb, le couple Ti/alliage de métaux précieux. La configuration de la cellule est en général
20 du type plane à grande surface d'électrode et à espacement faible entre les électrodes. Dans une forme préférentielle de mise en oeuvre industrielle, on utilise une batterie d'éléments d'électrolyse montés en série dans un dispositif multicellulaire du type filtre-
presse bien connu. Dans cette forme de réalisation, l'alimentation
25 des compartiments cathodiques peut être en parallèle ou en série, ceci afin de régler les débits de liquide dans chaque élément. Afin de favoriser les réactions électrochimiques, il peut s'avérer judicieux d'augmenter la surface active des électrodes ou de provoquer une agitation importante des solutions par des jeux de chicanes. De
30 même, l'alimentation des compartiments anodiques est du type en série ou en parallèle. En plus, afin d'équilibrer les pressions des deux compartiments, le compartiment anodique peut comporter un recyclage de la solution sortante.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des figures ci-jointes
35 dans lesquelles :

- la figure 1 est une représentation schématique de la circulation des courants liquides selon un mode de réalisation principal qui peut comporter plusieurs variantes d'exécution, et fonctionnant à une zone de contact et un élément ou une batterie d'éléments électrolytiques.
40

- la figure 2 est une autre forme de réalisation à une zone et une batterie d'éléments.

- la figure 3 est un mode de réalisation comportant deux zones de contact et deux batteries d'éléments électrolytiques avec les courants associés.

- la figure 4 est une représentation schématique d'un mode de réalisation comportant une zone de contact et deux batteries d'éléments électrolytiques.

10 - la figure 5 illustre un mode de réalisation comportant un autre mode de circulation des solutions à une zone de contact et une batterie d'éléments électrolytiques.

Sur la figure 1, on illustre la circulation des courants liquides selon le mode de réalisation principal. On introduit par le
15 courant (1) une phase organique contenant l'extractant, le cas échéant un diluant organique inerte et l'uranium au degré d'oxydation (VI), dans une zone de contact liquide-liquide (2). Par le courant (6), on y introduit également une solution aqueuse d'extraction contenant l'agent oxydo-réducteur à l'état réduit. Après décan-
20 tation des phases, il sort de la zone (2), un courant de phase organique (3) épuisée en uranium et un courant (4) de phase aqueuse contenant de l'uranium (IV), et l'agent oxydo-réducteur en partie oxydé. Ce courant (4) est divisé en un courant (5) qui est ajouté au courant (6) afin de constituer une boucle de recyclage. Le cou-
25 rant restant est à son tour divisé en deux courants (7) et (8). Le courant (8) alimente les compartiments cathodiques d'une batterie de cellules électrolytiques représentés schématiquement par (12) et le courant (7) alimente les compartiments anodiques de ladite batterie et sont représentés schématiquement par (13). On ajoute par ail-
30 leurs au courant (8) un courant (10) constitué d'une solution aqueuse contenant l'agent d'oxydo-réduction. Des compartiments cathodiques sort un courant (9) qui, après adjonction du courant (5) constitue la solution aqueuse entrant dans la zone de contact (2). Des compartiments anodiques (13) sort une solution aqueuse que l'on
35 envoie à un stockage non représenté et contenant, le cas échéant, l'acide complexant, de l'uranium à l'état concentré substantiellement sous forme U (VI) et l'agent oxydo-réducteur à l'état oxydé, qui constitue la production. Cette solution subit ensuite des traitements subséquents pour en récupérer l'uranium.

40 Dans une première variante de ce mode de réalisation principal,

on envoie la totalité du courant (4) dans les compartiments anodiques (13). De ce fait, le courant (5) est nul et le courant (8) est nul, si bien que les compartiments cathodiques (12) sont uniquement alimentés en continu par une solution aqueuse fraîche, contenant, le cas échéant, l'acide complexant et le couple oxydo-réducteur.

Dans une deuxième variante, les courants (5) et (8) n'étant pas nuls, le courant (10) est introduit dans le courant (8) pour former après l'adjonction du courant (5) le courant de solution aqueuse alimentant la zone (2).

Bien entendu, dans le cas d'utilisation du couple fer (II)/fer (III), la solution (6) doit satisfaire aux conditions décrites ci-dessus en ce qui concerne le rapport fer (II)/fer (III) et le pouvoir réducteur de la solution. Dans ce cas, seul le courant dérivé (8) alimente les compartiments cathodiques (12) pour y subir une réduction des ions fer (III).

Dans une troisième variante facultative, la solution de production (11) sortant des compartiments anodiques (13) et qui contient l'uranium substantiellement sous forme U (VI) peut être additionnée d'une très faible quantité d'oxydant chimique tel que l'eau oxygénée, afin de parfaire au cours du stockage, la transformation en U (VI) des ions U (IV) ; mais en tout état de cause, la quantité d'oxydant chimique ajoutée représente une fraction très faible, de préférence (de l'ordre de quelques pourcents) de la quantité d'oxydant qui auraient été nécessaire pour aboutir à une oxydation totale de l'uranium et de l'agent oxydo-réducteur par voie chimique sans mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

En se référant à la figure 2, on illustre une forme de mise en oeuvre comportant une zone de contact et une batterie d'éléments électrolytiques. Dans un but de simplification, la solution aqueuse d'extraction de contact comporte un acide fort et complexant et un agent oxydo-réducteur constitué d'ions fer. Bien entendu, il est possible d'utiliser un autre agent oxydo-réducteur pourvu qu'il satisfasse aux impératifs requis ci-dessus.

On introduit par (14) une phase organique contenant l'extractant, le cas échéant, le diluant organique inerte et l'uranium (VI), dans une zone de contact (16). Par le courant (21) on y introduit également une solution aqueuse d'acide complexant contenant du fer (II). Après décantation des phases, il sort de la zone (16) un cou-

rant de phase organique (15) épuisée en uranium et un courant de phase aqueuse (17) contenant de l'uranium (IV), du fer (II) et du fer (III). Ce courant (17) est divisé en deux courants (18) et (20).
5 Le courant (18) alimente les compartiments anodiques d'une batterie d'éléments électrolytiques schématiquement représentés par (24) et sort par le courant (19) qui est le courant de production et contenant l'acide complexant, de l'uranium à l'état concentré substantiellement sous forme U (VI) et du fer sous forme fer (III), qui
10 est envoyé au stockage pour y subir des traitements ultérieurs. Le courant (20) est additionné du courant (22) constitué d'une solution aqueuse d'acide complexant et d'ions fer. Le courant réuni (25) alimente les compartiments cathodiques d'une batterie d'éléments électrolytiques représentés schématiquement par (23). Des compartiments
15 (23) sort le courant (21) à l'état réduit qui alimente la zone de contact (16). De même, à titre facultatif, le courant de production (19) peut être additionné d'une très faible quantité d'un agent chimique d'oxydation.

La figure 3 illustre un mode de réalisation comportant l'utili-
20 sation de deux zones de contact et de deux batteries d'éléments d'électrolyse. On introduit par le courant (30) une phase organique contenant l'extractant, le cas échéant, le diluant organique inerte, et l'uranium (VI) dans une première zone de contact (31). La phase organique partiellement épuisée en uranium sort de cette première
25 zone par le courant (32) qui alimente une deuxième zone de contact (33). Après séparation des phases, la phase organique épuisée en uranium sort par le courant (34). Par le courant réuni (39) et (45) qui seront explicités ci-après, on introduit également dans la première zone (31) une solution aqueuse comprenant l'acide complexant,
30 des ions fer et une faible proportion d'ion uranium (IV). Après contact et séparation des phases dans la zone (31), on retire une phase aqueuse (35) contenant de l'uranium (IV), du fer (II) et du fer (III). Ce courant est divisé en deux courants (36) et (37). Le courant (36) alimente les compartiments cathodiques d'une première
35 batterie d'éléments électrolytiques schématiquement représentés par (38). Ce courant, après réduction, constitue le courant (39) qui alimente partiellement la première zone de contact (31). Le courant (37) alimente successivement les compartiments anodiques d'une deuxième batterie d'éléments d'électrolyse représentés schématiquement
40 ment par (40) puis ensuite par le courant (41) les compartiments

anodiques (42) de la première batterie d'éléments électrolytiques déjà mentionnée. Des compartiments (42) sort un courant (43) qui constitue la production et qui est envoyé au stockage non représenté. Dans la deuxième zone de contact (33), on met en contact le courant (32) de phase organique avec une solution aqueuse (44) contenant l'acide complexant, du fer (II) et fer (III) et une faible proportion d'uranium (IV). Après séparation des phases, on retire de la zone (33) une phase aqueuse que l'on divise en un courant (45) qui alimente conjointement avec le courant (39) décrit ci-dessus, la première zone de contact, et en un courant (46), lequel après adjonction d'un courant frais contenant l'acide complexant et des ions fer alimente les compartiments cathodiques de la deuxième batterie d'éléments électrolytiques déjà citée, et représentés schématiquement par (48). Bien entendu, selon ce schéma de mise en oeuvre et de circulation, le bilan matière impose que les quantités d'acide complexant et de fer entrant par le courant (47) soient égales à celles sortant dans le courant de production (43).

La figure 4 représente un autre mode de réalisation comportant plusieurs zones de contact et une batterie unique d'éléments électrolytiques. La phase organique de départ est représentée par le courant (50) qui est mis successivement en contact dans les zones (58), (56) et (54) avec une solution aqueuse comme il sera expliqué ci-après. Après séparation, la phase épuisée en uranium sort de la zone (54) par le courant (60). Par ailleurs, on introduit par le courant (51) une solution aqueuse contenant l'acide complexant et des ions fer. Cette solution alimente les compartiments cathodiques d'une batterie d'éléments électrolytiques, représentés schématiquement par (52). Le courant réduit (53) sortant, alimente successivement une première zone de contact (54) avec la phase organique puis après séparation des phases, une deuxième zone (56) et enfin une troisième zone (58) dans l'ordre de contact (54), (56), (58) alors que la phase organique de départ est mise en contact dans l'ordre successif (58), (56), (54). Dans chacune des zones (54), (56) et (58), qui sont constituées de trois batteries de mélangeurs-décanteurs, on prélève dans le mélangeur-décanteur final, dans le sens de circulation de la phase aqueuse, une fraction de la phase aqueuse qui est réintroduite respectivement dans le premier mélangeur-décanteur de chaque batterie sous la forme des courants (55), (57) et (59). De la zone de contact (58) sort une phase aqueuse (61) enrichie

en uranium (IV) que l'on envoie en totalité dans les compartiments anodiques de la batterie d'éléments électrolytiques représentés schématiquement par (62) d'où l'on récupère un courant aqueux (63) enrichi en uranium (VI) qui constitue la production et qu'on envoie dans un stockage non représenté.

Comme pour les modes de réalisation précédents, ce mode peut comporter la variante facultative de traitement de la production au moyen d'une très faible quantité d'agent chimique d'oxydation.

10 La figure 5 représente une variante d'exécution de l'invention à une zone de contact et une batterie d'éléments électrolytiques. La phase organique chargée en uranium représentée par le courant (70) est introduite dans la zone de contact (74) d'où elle sort épuisée après décantation par le courant (79). On introduit également dans 15 cette zone une solution aqueuse d'acide complexant contenant du fer (II) et qui provient des compartiments cathodiques d'une batterie d'éléments électrolytiques à séparateur, représentés schématiquement par (72), ces compartiments étant alimentés par un courant (71) d'une solution fraîche d'acide complexant et d'ion fer. Après con- 20 tact et décantation dans ladite zone, on recueille à la sortie de la zone, une phase aqueuse (76) chargée en uranium (IV). Dans la zone de contact (74) constituée d'un ensemble de mélangeurs-décanteurs, on soutire du dernier mélangeur-décanteur un courant dérivé (75) que l'on réintroduit dans le premier mélangeur-décanteur de 25 ladite batterie afin de constituer une boucle de recyclage (75 - 74). Le courant (76) alimente les compartiments anodiques de ladite batterie d'éléments électrolytiques, qui sont schématiquement représentés par (77) et sort par le courant (78) qui constitue la production. Ce courant enrichi en uranium (VI) est envoyé au stockage 30 pour traitement ultérieur. Comme pour les modes de réalisation des figures précédentes, le mode de mise en oeuvre de la figure 5 peut comporter facultativement le traitement du courant de production (78) au moyen d'une très faible quantité d'agent chimique d'oxydation.

35 Il est bien entendu que les modes de réalisation représentés par les figures précédentes ne sont donnés qu'à titre illustratif et ne constituent pas une limitation de l'invention. Bien au contraire, l'homme de la technique peut envisager des variantes d'exécution qui rentrent dans le domaine de l'invention telle qu'elle est définie 40 nie par les revendications.

Les avantages procurés par le présent procédé sont : une consommation plus faible d'énergie pour l'oxydation et la réduction que celle consommée dans des cellules séparées et par conséquent, un coût correspondant moindre. En plus, le procédé permet de ne pas introduire d'ions étrangers et dans le cas de l'utilisation du fer comme agent d'oxydo-réduction, la teneur en fer dans la production est limitée à une concentration acceptable pour la récupération simple d'uranium de pureté élevée, par rapport aux procédés de l'art antérieur.

L'invention est illustrée au moyen des exemples non limitatifs suivants, les pourcentages étant exprimés en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1 :

Cet exemple illustre le mode de réalisation représenté sur la figure 2.

On introduit en (14) une phase organique comprenant comme diluant organique inerte du kérosène. Cette phase présente une concentration 0,5 molaire d'acide di-(éthyl-2-hexyl) phosphorique, 0,125 molaire d'oxyde de trioctylphosphine et contenant en plus 190 mg/litre d'ions uranium (VI). Le débit de la phase est de 5 litres par heure. La phase organique est mise en contact à 50° C dans la zone (16), constituée d'un mélangeur-décanteur avec une solution aqueuse (21) de composition :

Acide phosphorique :	35 % exprimé en P_2O_5
Fe^{3+}	: 0,85 g/litre
Fe^{2+}	: 7,15 g/litre
U(IV)	: 6,62 g/litre

sous un débit de 5,00 litres par heure.

Après décantation, la phase aqueuse sortante (17) est divisée en un courant (20) d'un débit de 4,87 litres par heure et en un courant (18) de débit 0,13 litre par heure.

On ajoute au courant (20), un courant (22) constitué d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 35 % de P_2O_5 contenant 8 g/litre de fer sous forme ferrique sous un débit de 0,13 l/heure.

Le courant (25) résultant alimente le compartiment cathodique (23) d'une cellule d'électrolyse à membrane constituée de polymère perfluoré-sulfonique (marque commerciale NAFION de Du Pont de Nemours). La cellule d'électrolyse comporte deux compartiments de dimension 7 x 20 cm à électrodes planes, l'anode étant en graphite

et la cathode étant en plomb. La distance de la cathode à la membrane est de 3 mm et celle de l'anode à la membrane est de 3 mm.

Le compartiment anodique (24) est muni de chicanes en quinconce 5 permettant d'allonger le chemin de l'électrolyte et d'augmenter sa vitesse. On applique à la cellule un courant électrique continu de 1 ampère, la tension aux bornes s'établissant à 2 volts.

La phase organique (15) après extraction contient 18 mg/l d'uranium.

10 Le courant (18) alimente le compartiment anodique (24) de la cellule d'électrolyse.

On recueille une solution (19) d'acide phosphorique à 35 % de P_2O_5 contenant les ions :

15 Fe^{3+} : 8 g/litre
 U^{6+} : 5,94 g/litre
 U^{4+} : 0,68 g/litre

La consommation d'énergie électrique dans la cellule électrolytique nécessaire pour traiter 1 kg d'uranium est de 2 KW heure.

Exemple 2 :

20 Cet exemple illustre le mode de réalisation représenté sur la figure 3.

La température dans tout le dispositif est maintenue à 50° C.

On introduit par le courant (30) une phase organique comprenant comme diluant organique inerte du kérosène. Cette phase présente 25 une concentration de 0,5 molaire d'acide di-(éthyl-2-hexyl) phosphorique, 0,125 molaire d'oxyde de trioctylphosphine et contenant en plus des ions d'uranium (VI) à une concentration de 230 mg/litre. Le débit de la phase est de 5 litres par heure et sa température, de 50° C.

30 On introduit en (47) un courant de solution aqueuse fraîche d'acide phosphorique à 34 % de P_2O_5 et portée à 50° C, contenant 9 g/litre de fer sous forme ferrique, sous un débit de 0,15 litre/heure. La phase (30) est mise en contact avec une solution aqueuse qui est la réunion de deux courants, d'une part le courant (39) d'un 35 débit de 5 litres par heure de composition suivante :

H_3PO_4 : 34 % exprimé en P_2O_5
 Fe^{2+} : 7,9 g/litre
 Fe^{3+} : 1,1 g/litre
 $U(IV)$: 7,6 g/litre

40 et d'autre part, d'un courant (45) qui sera explicité ci-après.

A la sortie de la zone de contact (31), on récupère un courant aqueux (35) qui est divisé en deux courants (36) et (37). Le courant (37), d'un débit de 0,15 litre/heure alimente le compartiment anodique (40) d'une deuxième cellule d'électrolyse de même constitution que celle de l'exemple 1, tandis que le courant (36) alimente le compartiment cathodique (38) d'une première cellule. On applique aux bornes de la première cellule un courant de 0,40 ampère. Le courant (37) après avoir traversé le compartiment anodique (40) de la deuxième cellule sous une intensité de 0,75 ampère, est introduit par le courant (41) dans le compartiment anodique (42) de la première cellule et ressort sous forme d'un courant (43) sous un débit de 0,15 litre/heure avec la composition suivante :

H_3PO_4 : 34 % exprimé en P_2O_5
 15 Fe (III): 9 g/litre
 U (VI) : 7,4 g/litre
 U (IV) : 0,2 g/litre

Ce courant qui constitue la production est ensuite envoyé au stockage.

20 Le courant de phase organique (32) sortant de la première zone de contact (31) entre ensuite dans une deuxième zone (33) constituée d'un mélangeur-décanteur. Elle y est mise en contact avec une solution aqueuse (44) sous un débit de 5 litres par heure, dont la composition est :

25 H_3PO_4 : 34 % exprimé en P_2O_5
 Fe (II) : 7,9 g/litre
 Fe (III) : 1,1 g/litre
 U (IV) : 0,38 g/litre

La phase organique sort de la zone (33) à une concentration en 30 uranium de 2 mg/litre. La phase aqueuse sortant de la zone (33) est divisée en deux courants, le premier (45), d'un débit de 0,15 litre/heure est réuni au courant (39) pour alimenter la première zone (31) tandis que le second (46), d'un débit de 5 litres/heure, après y avoir ajouté le courant frais (47) déjà décrit, alimente le compartiment cathodique (48) de la deuxième cellule électrolytique. Il ressort sous la forme du courant réduit (44) pour alimenter la deuxième zone de contact (33).

Les quantités d'ions phosphate et fer introduites en (47) sont égales à celles sortant par (43).

40 Exemple 3 :

Cet exemple illustre le mode de réalisation représenté par la figure 4.

On introduit en (50) une phase organique constituée de kérosène 5 contenant l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique, d'une concentration de 0,5 molaire, l'oxyde de trioctylphosphine (0,125 molaire) et 120 mg/l d'ions U (VI). Le débit de la phase est de 8 litres/heure et la température dans tout le dispositif est de 50° C.

On introduit en (51) une solution aqueuse d'acide phosphorique 10 à 33 % de P_2O_5 à 50° C et contenant 18 g/litre d'ions Fe^{3+} et 12 g/litre d'ions Fe^{2+} sous un débit de 0,20 litre/heure, dans le compartiment cathodique (52) d'une cellule d'électrolyse identique à celle de l'exemple 1, l'intensité électrique étant de 2,5 ampères.

La solution aqueuse (53) sortante contient :

15 Fe (III) : 2 g/litre
Fe (II) : 28 g/litre

On envoie cette solution à contre-courant de la phase organique (50) successivement dans trois mélangeurs-décanteurs (54), (56), (58) munis de recirculations internes respectivement (55), (57), 20 (59) dont les débits sont de 4 litres par heure.

La phase organique (60) sortant de la zone (54) est épuisée en uranium à une concentration inférieure à 1 mg/litre.

La phase aqueuse (61) sortant de la zone (58) est envoyée dans le compartiment anodique de la cellule d'électrolyse sous un débit 25 de 0,2 litre/heure. La phase aqueuse (63) qui constitue la production contient 30 g/litre d'ions Fe (III) et 4,76 g/litre d'ion uranium dont 4,2 g/litre sous forme U (VI).

Exemple 4 :

Cet exemple illustre le mode de réalisation représenté sur 30 la figure 5. La température dans tout le dispositif est de 55° C.

On introduit en (70) une solution de kérosène contenant 0,5 mole/l d'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique, 0,125 mole/l d'oxyde de trioctylphosphine et 150 mg/l d'ions U (VI). Le débit est de 4 l/h, la température de 55° C.

35 On introduit dans le compartiment cathodique (72) d'une cellule identique à celle décrite dans l'exemple 1, 0,1 l/h d'une solution (71) d'acide phosphorique à 37 % de P_2O_5 à 55° C, contenant 30 g/l d'ions fer introduits sous forme de sulfate, dont 20 g/l sont sous forme Fe^{3+} . L'intensité appliquée est de 1,0 ampère.

40 La solution sortante (73) contenant 28 g/l d'ions ferreux est

mise en contact avec la phase organique (50) dans le mélangeur-décanteur (74) muni d'une circulation interne (75) ayant un débit de 3 l/h.

5 La phase organique sortante (79) contient 15 mg/l d'uranium.

La solution aqueuse sortant du mélangeur-décanteur (76) est introduite dans le compartiment anodique (77) de la cellule et ressort en (78) avec la concentration ionique suivante :

Fe^{3+} : 30 g/l

10 U (IV): 0,5 g/l

U (VI): 4,9 g/l

La solution qui constitue la production est envoyée au stockage pour traitements ultérieurs.

REVENDECATIONS

1) Procédé continu de récupération et de concentration de l'uranium au degré d'oxydation (VI) contenu dans une phase organique non miscible à l'eau, extrayant peu l'uranium (IV) comprenant le traitement de ladite phase dans une ou plusieurs zones de contact liquide-liquide, au moyen d'une solution aqueuse d'extraction contenant un agent oxydo-réducteur soluble, à l'état partiellement ou totalement réduit, qui est réducteur de l'uranium (VI) en uranium (IV) dans ladite solution aqueuse, ce par quoi l'on réduit et extrait dans ladite solution aqueuse l'uranium sous la forme d'ions U (IV), puis la séparation d'une phase organique épuisée en uranium et d'une phase aqueuse chargée en uranium, le procédé étant caractérisé en ce que :

1- ladite solution aqueuse d'extraction provient en totalité ou en partie du compartiment cathodique d'une cellule électrolytique à séparateur sous tension de courant continu ; et

2- ladite phase aqueuse provenant de ladite zone de contact et chargée en uranium, alimente en totalité ou en partie le compartiment anodique de ladite cellule à séparateur sous tension de courant continu, ce par quoi l'on recueille une phase aqueuse concentrée en uranium substantiellement sous forme U (VI) et contenant l'agent d'oxydo-réduction à l'état oxydé, qui constitue la production.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase organique contient un extractant à caractère cationique pour l'uranium au degré d'oxydation (VI).

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'extractant cationique est au moins un membre choisi parmi des acides mono- ou dialkylphosphoriques, alkylphénylphosphoriques, alkylphosphiniques, alkylphosphoniques, alkylpyrophosphoriques, les groupements alkyle contenant de 4 à 10 atomes de carbone.

4) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'extractant cationique est l'acide di-(-2 éthylhexyl) phosphorique.

5) Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que la phase organique contient en plus un agent synergique d'extraction.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase organique contient de l'acide di-(-2 éthylhexyl) phosphorique et de l'oxyde de trioctylphosphine.

7) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase organique contient un extractant à caractère anionique choisi

parmi des amines secondaires ou tertiaires non solubles dans l'eau.

8) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase organique contient un extractant à caractère neutre non miscible à l'eau, choisi parmi des phosphates de trialkyle.

9) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'en plus, la phase organique contient un diluant ou solvant organique inerte vis-à-vis du mélange extractant, choisi parmi des hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, halogénés ou non, des éthers de pétrole.

10) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le diluant inerte est le kérosène.

11) Procédé selon la revendication 6, 9 et 10, caractérisé en ce que la concentration dans le diluant inerte de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique est comprise entre 0,1 et 2 molaires et en ce que la concentration de l'agent synergique est comprise entre 0,01 et 2 molaires.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration en uranium dans la phase organique est comprise entre 20 et 3.000 mg par litre, de préférence entre 50 et 500 mg/litre.

13) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse de mise en contact est une solution d'un acide fort, complexant de l'uranium (IV), choisi parmi l'acide phosphorique, chlorhydrique, sulfurique.

14) Procédé selon l'une des revendications 6, 9, 10, 11 ou 13, caractérisé en ce que la concentration en acide phosphorique de la solution aqueuse d'extraction est comprise entre 18 et 70 % en poids de P_2O_5 , de préférence supérieure à 35 %.

15) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 et 8 à 14, caractérisé en ce que l'agent d'oxydo-réduction à l'état réduit, présent dans la solution aqueuse d'extraction, comprend des ions fer (II).

16) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 et 8 à 15, caractérisé en ce que les ions fer (II) sont présents en une quantité comprise entre 0,5 et 100 grammes par litre de solution aqueuse.

17) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre 20 et 80° C, de préférence au voisinage de 50° C.

18) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caracté-

risé en ce que le rapport des débits de phase organique/solution aqueuse est compris entre 20 et 50.

19) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on recycle dans la ou les zones de contact, une fraction de la phase aqueuse sortant de ladite ou desdites zones de contact.

20) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la totalité de la solution aqueuse entrant dans la ou les zones de contact provient du compartiment cathodique de la cellule d'électrolyse, le cas échéant avec recyclage interne d'une fraction de la phase sortant de la ou desdites zones, et que la totalité de la phase sortant de la ou desdites zones ou la totalité diminuée du recyclage interne, alimente le compartiment anodique de ladite cellule.

21) Procédé selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisé en ce que la totalité de la solution aqueuse entrant dans la ou les zones de contact, provient du compartiment cathodique de la cellule électrolytique, en ce que le courant de phase aqueuse sortant de la ou des zones de contact est divisé en un courant aqueux alimentant le compartiment anodique et constitue la production et en un courant aqueux alimentant le compartiment cathodique de ladite cellule, après avoir reçu un courant aqueux contenant l'acide fort complexant et l'agent d'oxydo-réduction, en des quantités correspondantes à celles retirées dans le courant de production.

22) Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la ou les zones de contact sont munies d'une recirculation interne de phase aqueuse dans un rapport phase aqueuse recyclée/phase organique compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 2.

23) Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on utilise une pluralité de zones de contact et une pluralité de cellules électrolytiques.

24) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la cellule électrolytique à séparateur comporte une membrane en polymère perfluoré sulfonique.

25) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'en plus, on ajoute au courant de production, un agent d'oxydation chimique, en une quantité suffisante pour oxyder les ions uranium (IV) restant dans ledit courant.

Fig. 1

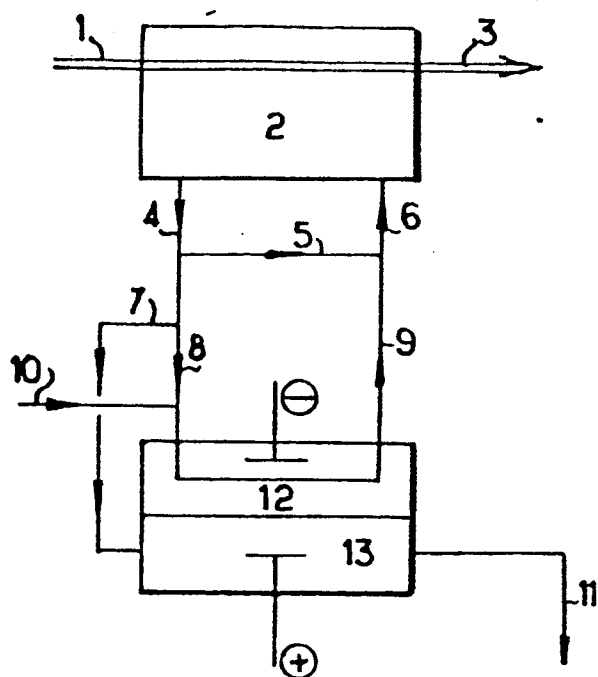


Fig. 2

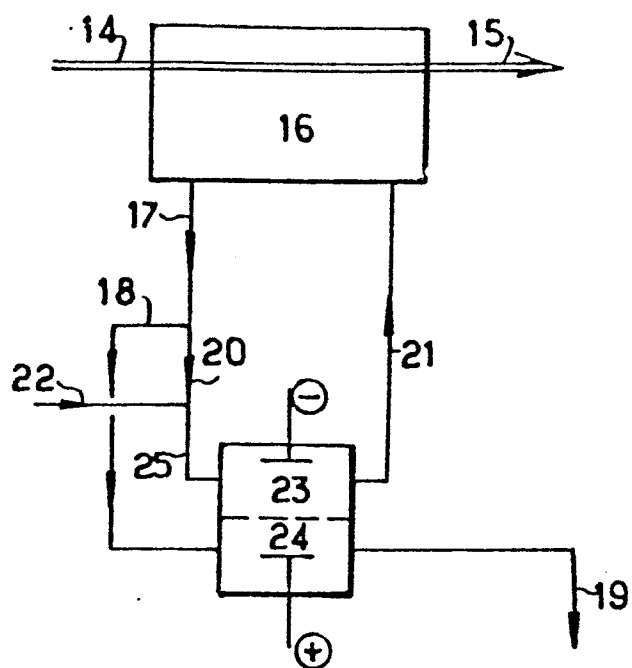
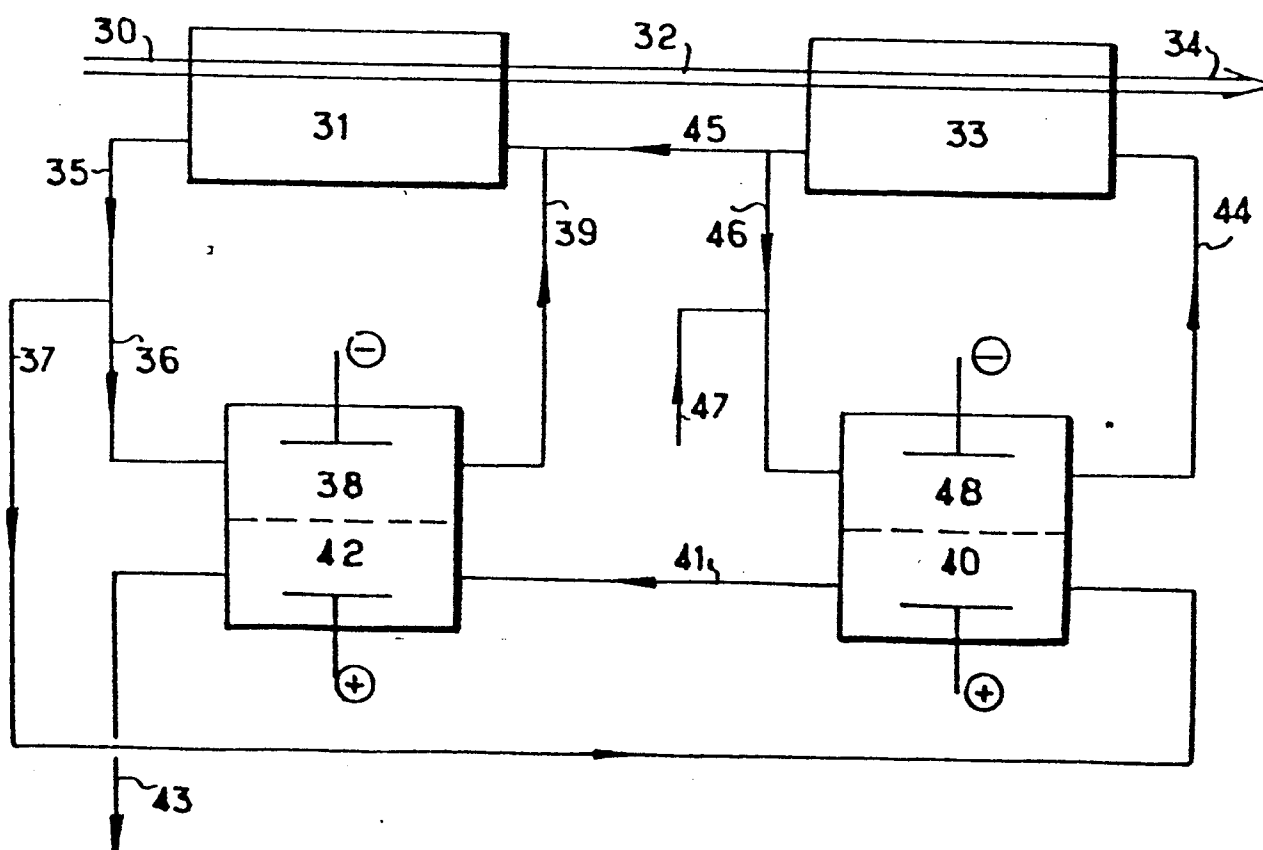


Fig. 3



2/2
Fig. 4

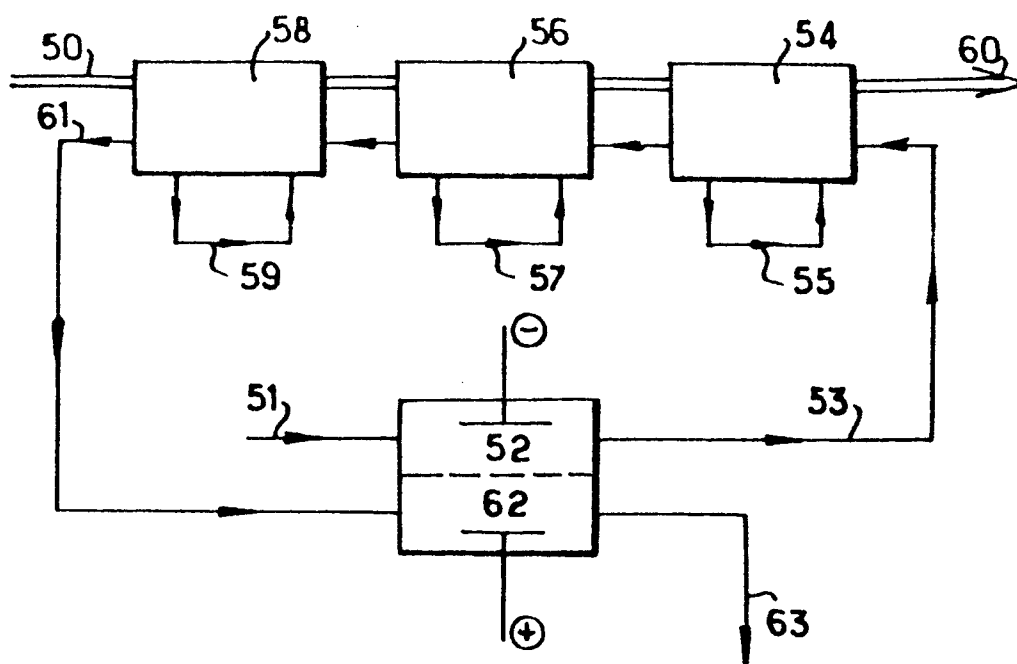
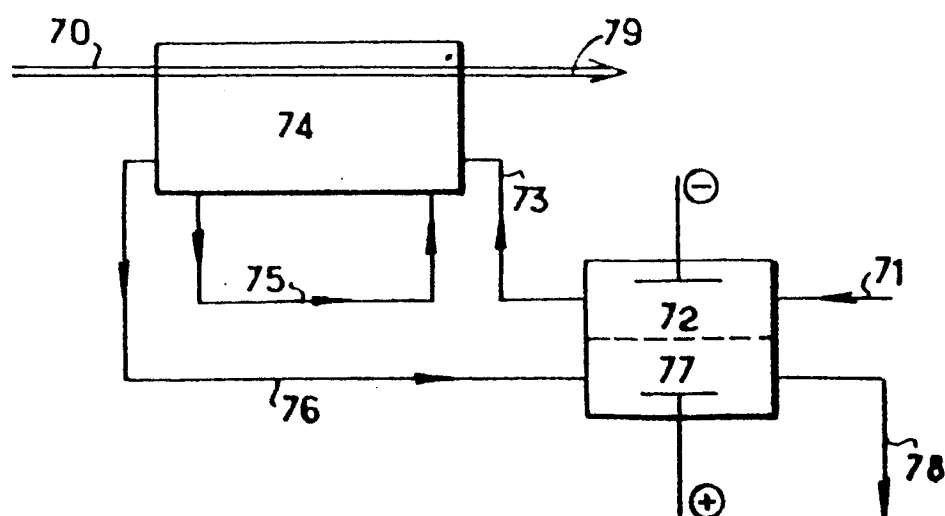


Fig. 5





EP 79 40 0553

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ¹)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	FR - A - 2 103 460 (ALLIED CHEMICAL CORP.)		C 22 B 60/02
A	FR - A - 2 041 169 (ALLIED CHEMICAL CORP.)		C 25 B 1/00
A	BE - A - 771 350 (ALLIED CHEMICAL CORP.)		C 01 G 43/00
A	BE - A - 771 349 (ALLIED CHEMICAL CORP.)		
A	FR - A - 2 288 058 (GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.)		
A	FR - A - 2 210 445 (GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.)		
A	FR - A - 1 397 587 (S.RAVIV)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			C 22 B C 25 B C 01 G
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			8: membre de la même famille, document correspondant
1b Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications Lieu de la recherche La Haye Date d'achèvement de la recherche 01-11-1979 Examineur JACOBS			