

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **81401686.1**

(51) Int. Cl.³: **C 22 B 60/02**

(22) Date de dépôt: **23.10.81**

(30) Priorité: **14.11.80 FR 8024253**

(43) Date de publication de la demande:
02.06.82 Bulletin 82/22

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

(71) Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et Industriel

31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris(FR)

(72) Inventeur: **Ginisty, Claude**
71, avenue Paul Doumer
F-94290 Villeneuve-le-Roi(FR)

(72) Inventeur: **Marteau, Michel**
74, Rue de Longjumeau
F-91160 Ballainvilliers(FR)

(72) Inventeur: **Mauborgne, Bernard**
12, Chemin de Chat-Même Forges-Les-Bains
F-91470 Limours(FR)

(74) Mandataire: **Mongrédien, André et al,**
c/o Brevatome 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris(FR)

(54) **Procédé de récupération de l'uranium (VI) présent dans des solutions d'acide phosphorique.**

(57) L'invention a pour objet un procédé de récupération de l'uranium (VI) présent dans une solution d'acide phosphorique.

Selon ce procédé, on met en contact ladite solution avec un solvant organique comprenant un système d'extractants constitués respectivement : par un oxyde neutre de phosphine de formule:



dans laquelle R¹, R² et R³ qui sont identiques ou différents représentent des radicaux alkyle, aryle ou alcoxyalkyle, et par un composé organophosphoré acide de formule:



dans laquelle R⁴ et R⁵ qui sont identiques ou différents, représentent un radical alcoxyalkyle linéaire ou ramifié comportant au moins une fonction étheroxyde ou un radical aryloxyalkyle.

La présente invention a pour objet un procédé de récupération de l'uranium (VI) présent dans des solutions d'acide phosphorique, en particulier dans des solutions d'acide phosphorique obtenues à partir de minerais phosphatés.

On sait que les minerais phosphatés comprennent des teneurs non négligeables en uranium qui, lors de l'attaque de ces minerais par une solution sulfurique, passent dans la solution d'acide phosphorique obtenue. Aussi, il est intéressant de récupérer l'uranium présent dans ces solutions qui constituent une source complémentaire importante d'uranium.

Les procédés connus actuellement pour récupérer l'uranium présent dans de telles solutions, font généralement appel à l'extraction au moyen de solvants organiques appropriés. Parmi les solvants utilisés jusqu'à présent, de bons résultats ont été obtenus avec des solvants comprenant un mélange synergique d'extractants, par exemple des mélanges d'acide dialkylphosphorique et d'oxyde neutre de phosphine, tels que ceux décrits dans la demande de brevet français n° 2442 796 déposé le 28.11.78 au nom du Commissariat à l'Energie Atomique.

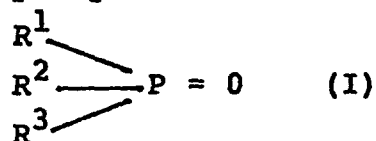
Bien que ces systèmes d'extractants permettent d'obtenir des résultats satisfaisants, on a développé des recherches pour trouver d'autres systèmes d'extractants capables de conduire à des taux d'extraction en uranium plus importants.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de récupération de l'uranium (VI) au moyen d'un solvant organique qui

permet d'obtenir de meilleurs taux d'extraction en uranium que les solvants connus actuellement.

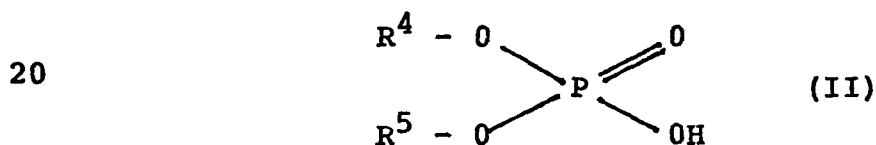
Le procédé, selon l'invention, de récupération de l'uranium (VI) présent dans une solution d'acide phosphorique par mise en contact de ladite solution avec un solvant organique apte à extraire l'uranium, se caractérise en ce que ledit solvant organique comprend un système d'extractants constitués respectivement par :

- 10 - un oxyde neutre de phosphine de formule :



15 dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 qui sont identiques ou différents, représentent des radicaux alkyle, aryle, ou alcoxyalkyle ; et

- un composé organophosphoré acide répondant à la formule :

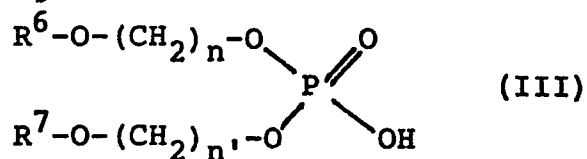


20 dans laquelle R^4 et R^5 qui sont identiques ou différents, représentent un radical alkoxyalkyle linéaire ou ramifié comportant au moins une fonction éther-oxyde ou un radical aryloxyalkyle.

30 Selon l'invention, le radical alkoxyalkyle a avantageusement de 9 à 23 atomes de carbone.

35 Selon l'invention, le composé organophosphoré acide peut être constitué par un ester phosphorique d'alcool secondaire ou par un ester phosphorique d'alcool primaire. Dans le cas des esters phosphoriques d'alcool primaire, ceux-ci

répondent avantageusement à la formule :



5 dans laquelle R^6 et R^7 qui sont identiques ou différents, sont des radicaux alkyle ou aryle, et n et n' qui sont identiques ou différents, sont des nombres égaux à 2 ou 3.

En effet, on a trouvé que dans le cas
des esters d'alcools primaires, la présence de
plusieurs fonctions éther-oxyde n'améliorait pas
les résultats obtenus, et que par ailleurs, le
pouvoir extractant augmentait lorsque la fonc-
tion éther-oxyde était plus proche du groupement
phosphate.

Aussi, n et n' sont de préférence égaux à 2.

De plus, si l'on veut réaliser la réex-
traction de l'uranium au moyen d'une solution
aqueuse telle qu'une solution de carbonate d'am-
monium et d'ammoniaque, il est préférable que les
radicaux alkyle R^6 et R^7 aient au moins 8 atomes
de carbone pour éviter la formation d'une troi-
sième phase lors de cette réextraction.

25 A titre de composés de ce type susceptibles d'être utilisés, on peut citer le composé dans lequel R^6 et R^7 représentent le radical éthyl-2-hexyle, et n et n' sont égaux à 2.

Le composé organophosphoré acide peut
30 aussi être constitué par un ester phosphorique
d'alcool secondaire répondant à la formule IV :



10

15

20

25

30

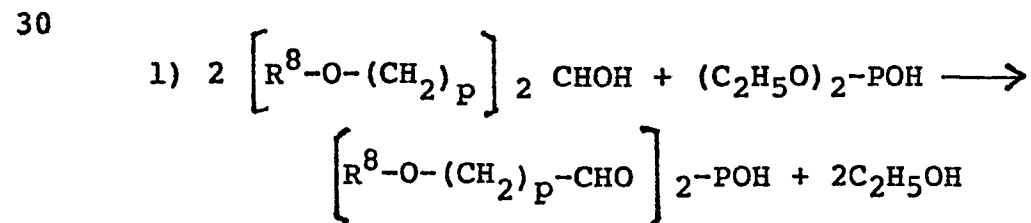
est telle qu'elle conduit à la formation d'une troisième phase. En revanche, si l'on augmente le nombre d'atomes de carbone des chaînes alkyle de ce composé acide, on peut éviter ce phénomène.

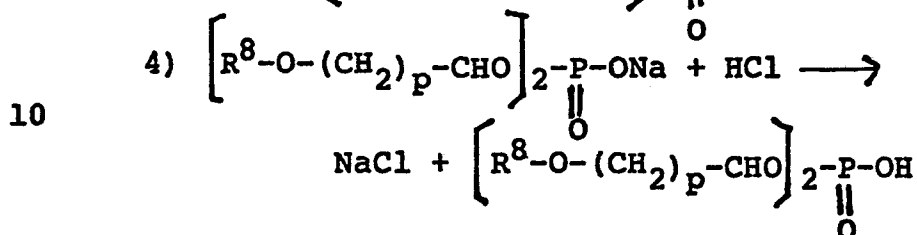
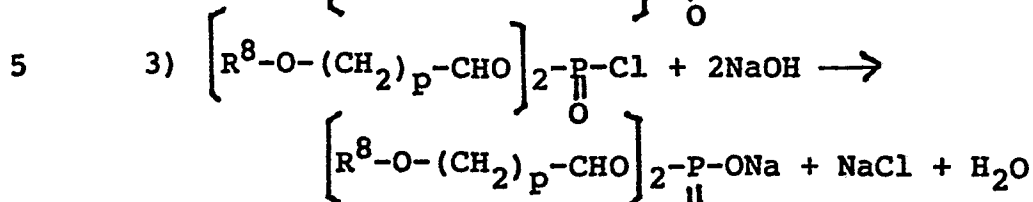
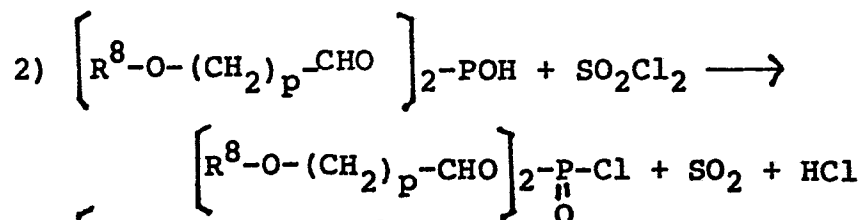
5 Les composés organophosphorés acides de formule (III) ou de formule (IV) utilisés dans le procédé de l'invention peuvent être obtenus par transestérification ou par estérification
10 d'un dérivé du phosphore avec l'alcoxyalcool correspondant, cette réaction étant suivie éventuellement d'une oxydation et/ou d'une hydrolyse.

Comme dérivés du phosphore, on peut utiliser un acide dialkyl phosphoreux, l'oxy-
15 chlorure de phosphore ou encore l'anhydride phosphorique P_2O_5 .

Lorsque le dérivé du phosphore est un acide dialkyl phosphoreux, la réaction de transestérification avec l'alcoxyalcool correspondant
20 est suivie d'une réaction d'oxydation puis d'une hydrolyse pour donner le composé organophosphoré acide correspondant. L'oxydation peut être réalisée par action du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 et l'hydrolyse par action de soude et par action
25 d'acide chlorhydrique.

Ainsi, dans le cas où l'on utilise l'acide diéthyl phosphoreux pour la préparation des composés de formule IV avec $R^8 = R^9$ et $n = p$, le schéma réactionnel est le suivant :

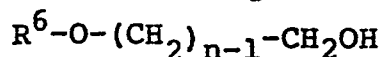




Pour obtenir des composés de formule IV dans lesquels R^8 et R^9 , p et q sont différents, il suffit de remplacer dans le schéma réactionnel précédent, l'alcool secondaire utilisé par l'alcool secondaire de formule suivante :



De même, lorsqu'on veut préparer les composés de formule III, il suffit de remplacer dans le schéma réactionnel précédent l'alcool secondaire utilisé par deux molécules d'alcool primaire identiques de formule :



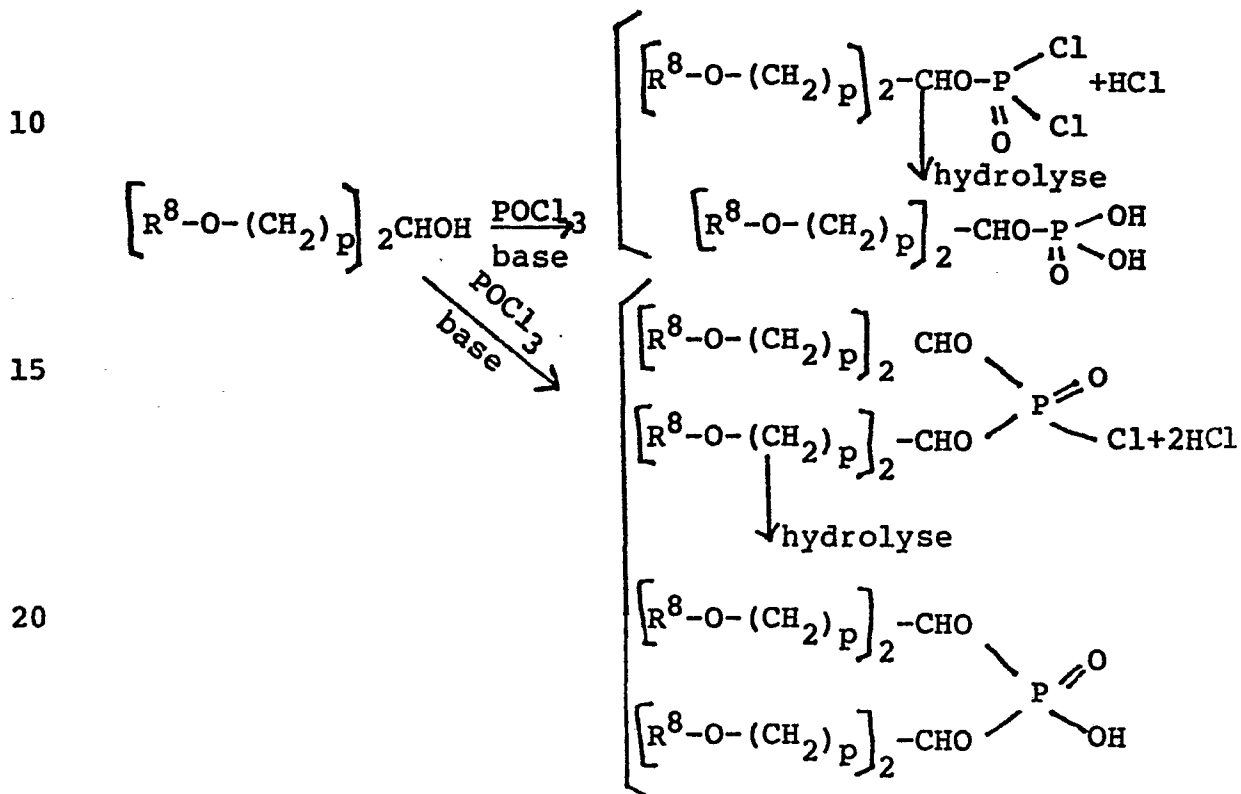
ou par deux molécules d'alcools primaires différents dans le cas où l'on veut obtenir un composé de formule III dans laquelle R^6 et R^7 , et éventuellement n et n' sont différents.

Dans ce dernier cas, il est nécessaire de réaliser une purification des produits obtenus pour séparer le composé désiré.

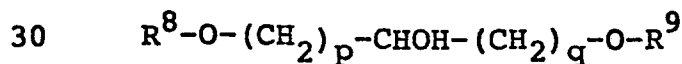
Lorsque le dérivé de phosphore est l'oxychlorure de phosphore $POCl_3$, on réalise la réaction d'estérification avec l'alcoxyalcool correspondant en présence d'une base, en parti-

culier d'une base organique tertiaire, puis on soumet le produit obtenu à une hydrolyse, ce qui conduit à l'obtention d'un mélange de mono et de diacides que l'on sépare ensuite.

5 Pour l'obtention de composés de formule IV dans laquelle R^8 et R^9 , p et q sont identiques, le schéma réactionnel est le suivant :



25 Dans le cas où l'on veut obtenir les composés de formule IV dans laquelle R^8 , R^9 , p et q sont différents, on utilise comme produit de départ, l'alcool secondaire correspondant de formule :



Lorsqu'on veut obtenir le composé de formule III dans laquelle R^6 et R^7 sont différents, on utilise deux molécules des alcools correspondants et on soumet les produits obtenus à une séparation pour isoler le monoacide correspondant du mélange de mono et de diacide obtenus.

35

5

10



20

25

30

thylphosphine, et l'oxyde de di-n-hexyl-octoxy-méthylphosphine (POX 11).

5 Ces oxydes de phosphine peuvent être préparés en faisant réagir un sel halogéno magnésien d'oxyde de phosphine secondaire avec un halogénure organique de formule RX dans laquelle R représente un radical alcoxyalkyle, par exemple, un éther chlorométhyl n-octylique, comme cela est décrit dans le brevet français 2.346.361 déposé le 13/12/73.

10 On peut également utiliser dans le procédé de l'invention des oxydes de trialkylphosphine dans lesquels les radicaux alkyle ont de 4 à 14 atomes de carbone, par exemple l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO).

15 Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on dilue généralement le système d'extractants dans un solvant organique inerte constitué par exemple par un hydrocarbure saturé ayant au moins 8 atomes de carbone tel que le
20 dodécane, ou par un mélange d'hydrocarbures.

Avantageusement, dans le solvant organique les concentrations en composé organophosphoré acide et en oxyde neutre de phosphine sont telles que le rapport molaire du composé organophosphoré acide sur l'oxyde neutre de phosphine,
25 soit compris entre 1 et 9, et de préférence de 2 à 4.

On précise que le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre dans tout appareil
30 classique d'extraction tel que des batteries de mélangeurs décanteurs, des colonnes pulsées, des extracteurs centrifuges, etc...

Selon l'invention, l'uranium extrait dans le solvant organique peut être réextrait en-

suite dans une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant éventuellement un agent réducteur de façon à réduire l'uranium VI en uranium IV pour faciliter sa réextraction.

5 De préférence selon l'invention, on réalise la réextraction de l'uranium dans un appareil de réextraction comportant au moins deux étages. Dans ce cas, on met en circulation dans
10 lesdits étages, ledit solvant organique contenant l'uranium en l'introduisant dans le premier étage, on met en circulation dans lesdits étages, à contre-courant dudit solvant organique, une solution aqueuse de carbonate d'ammonium en l'introduisant dans le dernier étage en quantité
15 telle qu'elle représente 50 à 80% de la quantité stoechiométrique nécessaire pour neutraliser le composé organophosphoré acide et pour transformer l'uranium présent dans le solvant organique en uranyl tricarbone d'ammonium, et on ajoute
20 de l'ammoniac sous forme de gaz ou de solution aqueuse à la solution de carbonate d'ammonium circulant dans le premier étage pour maintenir le pH dudit premier étage à une valeur comprise entre 8 et 9,5, et de préférence entre 8 et 8,5.

25 De préférence, on réacidifie le solvant organique ammonié sortant du dernier étage de réextraction en le faisant réagir avec un acide pour éliminer l'ammonium sous forme de sel d'ammonium, et on réutilise le solvant organique ainsi réacidifié pour réaliser l'extraction
30 de l'uranium.

Avantageusement, l'acide est choisi dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

35 De préférence, encore, on réacidifie

le solvant organique ammonié sortant du dernier étage de réextraction en le faisant réagir avec l'acide phosphorique récupéré à la fin de l'extraction de l'uranium.

5 Ce mode préférentiel de réextraction de l'uranium permet d'obtenir en fin de réextraction une solution aqueuse d'uranium à partir de laquelle on peut récupérer facilement l'uranium directement aux normes définies par les raffineurs, donc
10 sans cycle de purification complémentaire, soit sous forme d'oxyde, soit sous la forme d'un uranate alcalin ou alcalino-terreux, avec un rendement global de récupération en uranium supérieur à 90%.

Par ailleurs, il conduit à la formation
15 de produits réutilisables. En effet, le solvant organique qui a été réacidifié par traitement avec de l'acide phosphorique peut être réutilisé pour l'extraction de l'uranium, et le phosphate d'ammonium obtenu lors du traitement de réacidification
20 du solvant organique est un produit commercialisable ou recyclable dans une unité d'engrais par exemple.

Selon l'invention, on effectue de préférence la réextraction de l'uranium dans trois
25 étages. Dans ce cas, on met en circulation le solvant organique contenant l'uranium du premier au troisième étage et on introduit dans le troisième étage une solution aqueuse de carbonate d'ammonium ou un mélange de gaz carbonique et
30 d'ammoniac préalablement dissous dans l'eau sous forme de carbonate représentant 50 à 80% de la quantité stoechiométrique nécessaire pour neutraliser le composé organophosphoré acide du solvant organique et pour transformer l'uranium en
35 uranyl tricarbonate d'ammonium. Cette solution

circule du troisième étage au premier étage et on lui ajoute avant son entrée dans le premier étage de l'ammoniac sous forme de gaz ou de solution aqueuse, la quantité ajoutée étant telle qu'on
5 maintient le pH du premier étage à une valeur comprise entre 8 et 8,5.

En effet, pour des pH inférieurs à 8, le taux de réextraction d'uranium décroît et pour des pH supérieurs à 8,5, la quantité d'ammoniac
10 introduite, sans permettre d'obtenir une amélioration du taux de réextraction en uranium, conduit à la formation d'émulsions.

De préférence, on ajoute l'ammoniac sous la forme d'une solution aqueuse ayant une
15 concentration molaire en ammoniac de 5M à 7,5M.

Dans ces étages, le solvant organique chargé en uranium et contenant également du fer se transforme peu à peu au contact de l'ammoniac en un sel d'ammonium et la phase aqueuse
20 qui se déplace à contre-courant, s'enrichit en uranium et en fer, le carbonate d'ammonium formant avec l'uranium l'uranyl tricarbonate d'ammonium qui reste en solution et le fer se transformant en hydroxyde ferrique qui précipite et
25 qui peut être séparé par décantation de la phase aqueuse.

A la sortie du troisième étage, le solvant organique ammonié est de préférence réacidifié par traitement au moyen d'un acide tel que l'acide
30 sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide phosphorique, ce qui permet de récupérer une phase organique ne contenant plus d'ions ammonium et une phase aqueuse contenant un sel d'ammonium.

De préférence, pour ce traitement, on
35 utilise une fraction de l'acide phosphorique ré-

cupéré à la fin de l'étape d'extraction de l'uranium.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

10 - la figure 1 représente les variations du coefficient de partage D de l'uranium (courbe 1) et du fer (courbe 2) en fonction des teneurs respectives en extractants du solvant organique ;

15 - la figure 2 représente les variations du coefficient de partage D de l'uranium en fonction de la concentration en H_3PO_4 de la phase aqueuse, pour trois systèmes d'extractants ;

20 - la figure 3 représente les variations du coefficient de partage D de l'uranium en fonction de la température pour différents systèmes d'extractants ;

- la figure 4 représente les variations des coefficients de partage de l'uranium (courbe 1) et du fer (courbe 2) en fonction du temps d'extraction ;

25 - la figure 5 illustre les variations de la teneur en uranium ($mg.l^{-1}$) du solvant organique en fonction de la teneur en uranium de la phase aqueuse, pour trois systèmes d'extractants, et

30 - la figure 6 illustre les variations de la teneur en uranium (courbe 1) et en fer (courbe 2) du solvant organique en fonction du nombre de contacts ; et

35 - la figure 7 représente schématiquement une installation de traitement d'acide phosphorique pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

EXEMPLE 1

Cet exemple se rapporte à la récupération de l'uranium présent dans une solution d'acide phosphorique 6M contenant 1g/l d'uranium (VI) et il illustre l'effet de la température et de la nature du système d'extractants sur le taux d'extraction en uranium.

Dans cet exemple, on utilise les différents composés organophosphorés acides du tableau 1 avec de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ou avec de l'oxyde de di-n-hexyl-octoxyméthyl phosphine (POX 11). Les deux extractants sont dilués dans l'hyfrane 120 qui est un hydrocarbure saturé ramifié de nombre de carbones moyen égal à 12 et la teneur en composé organophosphoré acide du solvant est de 0,5 M et sa teneur en oxyde de phosphine est de 0,125 M.

On réalise l'extraction dans les conditions suivantes : on met en contact à 23°C ou à 40°C pendant environ 15 mn, un volume de la solution aqueuse d'acide phosphorique avec un volume du solvant organique, on agite mécaniquement les deux phases en présence, on les sépare par centrifugation, puis on prélève et on analyse chacune des phases afin de déterminer sa concentration en uranium, celle-ci étant mesurée par spectrophotométrie au dibenzoyl méthane, l'uranium étant préalablement extrait dans une solution d'oxyde de trioctylphosphine ; on détermine ensuite le coefficient de partage D de l'uranium qui est égal au rapport de la concentration en uranium de la phase organique sur la concentration en uranium de la phase aqueuse.

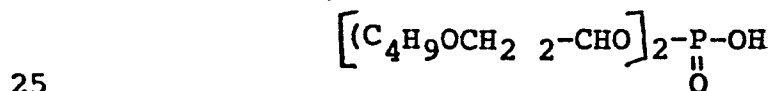
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1, ci-joint.

Au vu de ces résultats, on constate que l'effet de synergie est le plus important avec les composés 7 et 8 qui sont des esters phosphoriques d'alcools secondaires. Cependant, l'effet de synergie est également très important avec les composés 3 et 5 dans lesquels la fonction éther-oxyde est proche du groupement phosphate.

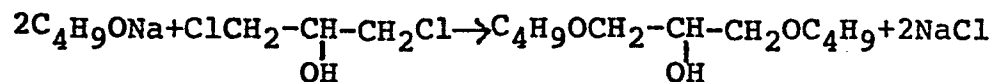
On constate par ailleurs que l'introduction de deux fonctions éther-oxyde permet d'améliorer les résultats lorsque ces deux fonctions sont introduites suffisamment près du groupement phosphate comme dans le cas des composés n° 7 et 8, alors que l'effet obtenu avec deux fonctions en ligne (composé n°6) est plutôt néfaste.

Dans tous les cas, le coefficient de partage de l'uranium augmente avec le nombre d'atomes de carbone des chaînes alcoxy.

On précise que les composés 7 et 8 du tableau 1 ont été obtenus de la façon suivante.
A-Préparation de l'acide bis-(dibutoxy-1,3-propyl-2) phosphorique (composé n°8 dénommé ci-après HBIDIBOPP).



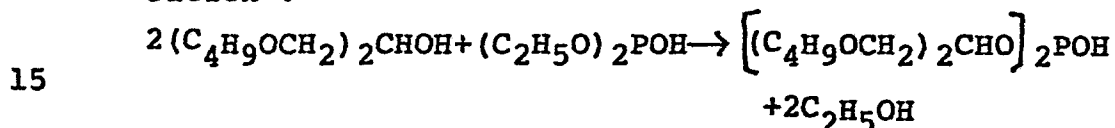
a) Préparation du dibutoxy-1,3-Propanol-2



On dissout à chaud tout en agitant 99 g de soude en pastilles à 90% (soit 2,23 moles) dans 1665 g de butanol anhydre (soit 22,5 moles). Lorsque la soude est entièrement solubilisée, on laisse refroidir et, à la température ambiante, on coule 139 g de dichloro-1,3-propanol-2 (soit

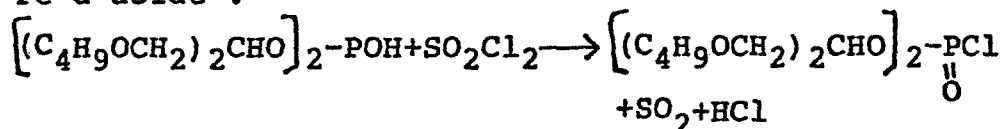
1,08 mole). La réaction n'est pas exothermique. La coulée terminée, on chauffe au reflux pendant une heure. On observe la formation d'un précipité de chlorure de sodium. On laisse refroidir, on
 5 filtre et on chasse l'excès de butanol. On lave le résidu deux fois à l'eau. On extrait à l'éther, on sèche sur du sulfate de magnésium et on chasse l'éther. On distille le résidu ; point d'ébullition : 110-112°C/15 mm Hg. On récupère
 10 143 g de produit. Rendement : 65%.

b) Préparation de l'acide bis-(dibutoxy-1,3-propyl-2) phosphoreux par transestérification :



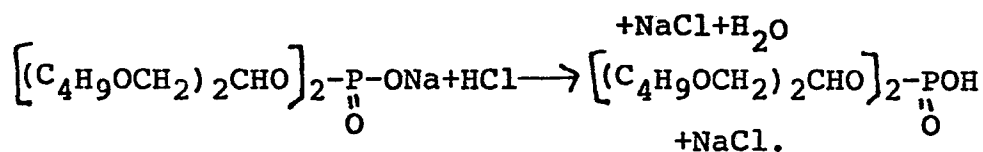
On met 143 g de dibutoxy-1,3-propanol-2 (soit 0,7 mole) et 48,36 g d'acide diéthylphosphoreux (soit 0,35 mole) sous courant d'argon dans un ballon à distiller avec colonne de Vigreux. On chauffe progressivement jusqu'à environ 150°C dans un bain d'huile et on observe la
 20 distillation de l'éthanol. On maintient cette température tant que l'alcool distille puis on l'élève progressivement jusqu'à 180°C. On laisse
 25 refroidir et on distille sous vide les produits légers et ceux qui n'ont pas réagi. On récupère 25 g d'éthanol (rendement : 78%) et 150 g d'acide brut (rendement : 94%).

30 c) Oxydation et préparation du chlorure d'acide :



On met dans un réacteur 150 g de l'acide ci-dessus (soit 0,33 mole) et 150 ml de benzène. On refroidit à 0°C et on coule goutte à goutte, tout en agitant, une solution de chlorure de sulfuryle préparée à partir de 44,27 g de SO₂Cl₂ (soit 0,33 mole) et 50 ml de benzène de façon à maintenir la température entre 0 et 5°C. La coulée terminée, on laisse remonter la température progressivement puis on dégaze le mélange au moyen d'azote pendant une heure. On chasse le solvant sous vide et on récupère 160 g d'un résidu visqueux. Rendement : environ 100%.

d) Préparation de l'acide bis-(dibutoxy-1,3-propyl-2) phosphorique

$$[(C_4H_9OCH_2)_2CHO]_2-PCl_2 + 2NaOH \longrightarrow [(C_4H_9OCH_2)_2CHO]_2-P(=O)(ONa)_2$$


On met 160 g du chlorure ci-dessus (soit 0,33 mole) et 150 ml d'eau dans le réacteur (mélange non homogène). On refroidit entre 0 et 5°C et on coule goutte à goutte 165 ml de soude 4N (soit 0,66 mole). La réaction n'est pas exothermique et on observe la formation du sel de sodium qui est insoluble. La coulée terminée, on laisse sous agitation à température ambiante pendant 1 heure, puis on chauffe à 40-50°C pendant une heure. Après refroidissement, on déplace l'acide de son sel de sodium par un acide fort (par exemple HCl). On récupère 140 g de produit. Rendement : 88%.

Caractérisation du produit :

- Dosage de la pureté par potentiométrie

- mono-acide : 97,72%
- di-acide : 2,52%
- I.R. : ν (P=O) = 1235 cm^{-1}
- RMN¹H : Confirmation de la structure.

5	Groupement	CH ₃ -	-CH ₂ -	O-CH ₂	O-CH	OH
	δ (en ppm)	0,93	1,47	3,56	4,51	10,81
	Intensité	12	16	16	2	1
	Multiplicité	Triplet	massif	massif	massif	singulet

10

- Analyse élémentaire

	C ₂₂ H ₄₇ O ₈ P	Calculé	Trouvé
15	C %	56,15	54,30 - 54,11
	H %	10,07	10,21 - 10,04

20 B-Préparation de l'acide bis-(dipropoxy-1,3-propyl-2) phosphorique (composé n°7).

On utilise le même mode opératoire que dans le cas de la fabrication du composé n° 8 sauf que l'alcool de départ est le propanol au lieu du butanol.

25 On récupère ainsi l'acide bis-(dipropoxy-1,3-propyl-2) phosphorique.

Caractérisation.

- Dosage potentiométrique : 1 seule acidité - pureté 98 %

- Dosage volumétrique à la soude (phénolphtaléine) - pureté 96,5%
- RMN du proton : Conforme à la formule.

5

10

Groupement	CH ₃	CH ₂	CH ₂ O	CHO
δ (ppm)	0,77	1,44	3,31	4,24
intensité	12	8	16	2
multiplicité	triplet	multiplet	multiplet	multiplet

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on étudie l'influence des teneurs respectives en composé organophosphoré acide et en oxyde neutre de phosphine sur l'extraction de l'uranium. Le solvant organique est constitué par de l'hyfrane 120 contenant un mélange d'hydrogénophosphate de bis(dibutoxy-1,3-propyl-2), c'est-à-dire du composé n°8 du tableau 1 et d'oxyde de di-n-hexyloctoxyméthylphosphine (POX 11) pour récupérer l'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique 6N contenant 1,1 g par litre d'uranium VI. On utilise dans chaque cas une concentration totale de 0,5 M en extractants et on réalise l'extraction dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont donnés sur la courbe (1) de la figure 1, qui représente les variations du coefficient de partage D de l'uranium en fonction de la teneur en composé organophosphoré acide du solvant organique.

Sur cette figure, la courbe 2 représente les variations du coefficient de partage D du fer en fonction de la teneur en composé réalise

l'extraction dans les mêmes conditions à partir d'une solution d'acide phosphorique 6M contenant 1,1 g/l de fer III.

5 On précise que la teneur en fer des deux phases a été déterminée par absorption atomique.

10 Au vu de cette figure, on constate que les meilleurs résultats présentant le moins de risque de variation du coefficient d'extraction sont obtenus lorsque le solvant organique contient 0,36 M de composé organophosphoré acide et 0,14 M d'oxyde de phosphine, et que de bons résultats sont obtenus lorsque le rapport molaire du composé organophosphoré acide sur l'oxyde neutre de phosphine est de 1 à 9.

15 EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'influence de la concentration en acide phosphorique de la solution aqueuse sur l'extraction de l'uranium VI, à 20 23°C, au moyen des systèmes d'extractants n° I, II et III du tableau 2 dilués dans de l'hyfrane 120. Dans cet exemple, on réalise l'extraction dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1.

25 Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 2 qui représente les variations du coefficient de partage D de l'uranium VI en fonction de la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse. Sur cette figure, les courbes 30 I, II et III illustrent respectivement les résultats obtenus avec les systèmes d'extractants I, II et III du tableau 2.

Dans tous les cas, le coefficient de partage D de l'uranium décroît en fonction de la 35 concentration en acide phosphorique, mais il dé-

croît de façon moins importante avec les systèmes d'extractants II et III de l'invention.

EXEMPLE 4

5 Cet exemple illustre l'influence de la température sur l'extraction de l'uranium VI. On réalise l'extraction dans les mêmes conditions que celles des exemples 2 et 3 en faisant varier la température de 10 à 60°C et en utilisant les systèmes d'extractants I à IV du tableau 2 dilués
10 dans de l'hyfrane 120. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3 où les courbes I, II, III et IV se rapportent respectivement aux systèmes I, II, III et IV.

15 Au vu de cette figure, on constate que le coefficient de partage de l'uranium VI décroît lorsque la température augmente. Cependant à 60°C, le coefficient de partage obtenu avec le système n° III selon l'invention, est encore deux fois supérieur à celui obtenu à 40°C avec le sys-
20 tème N° I de l'art antérieur.

EXEMPLE 5

Dans cet exemple, on réalise l'extrac-
tion de l'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique 6M contenant 1,06 g/l d'uranium VI
25 et 4,70 g/l de fer III, en utilisant le système d'extractants n° III du tableau 2 dilué dans l'hyfrane 120 et en opérant dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, mais en détermi-
nant les coefficients de partage de l'uranium VI
30 et du fer III après différentes durées d'extraction. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 4 qui représente l'évolution du taux d'extraction (en %) dans la phase organique de l'uranium (courbe 1) et du fer (courbe 2) en fonction
35 de la durée d'extraction (en secondes).

Au vu de cette figure, on constate que l'uranium VI est extrait plus rapidement. La sélectivité à l'équilibre défini par la formule :

$$\alpha = \frac{D_{\text{UVI}}}{D_{\text{FeIII}}}$$

5

est égale à 20, et elle peut être doublée lorsqu'on utilise des temps de contact inférieurs à 5 secondes.

10

EXEMPLE 6

Dans cet exemple, on récupère l'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique industriel titrant 27% en P_2O_5 et 130 mg/l en uranium, en utilisant comme solvant organique les systèmes d'extractants I, III et IV du tableau 2 dilués dans le produit vendu sous la marque Escaid 110, qui est un kérosène désaromatisé, avec une concentration de 0,5 M en composé organophosphoré acide et une concentration de 0,125 M en oxyde de phosphine.

20

Pour réaliser l'extraction, on met en contact successivement 8 fractions de l'acide phosphorique avec une fraction de solvant organique, chaque fraction ayant un volume de 50 ml, en opérant dans une ampoule à décanter à double enveloppe, thermostatée à 40°C et agitée manuellement pendant 5 mn. Après décantation des deux phases, on détermine la teneur en uranium du solvant organique et la teneur en uranium de la solution d'acide phosphorique. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 5 dont les courbes I, III et IV illustrent respectivement la teneur en uranium VI (en mg/l) du solvant organique en fonction de la teneur en uranium (mg/l) de l'aci-

25

30

de phosphorique, pour les systèmes d'extractants I, III et IV.

5 Au vu de cette figure, on constate que le système d'extractants n° III de l'invention est nettement supérieur aux systèmes d'extractants N° I et IV de l'art antérieur.

10 Sur la figure 6, on a illustré également les résultats obtenus en ce qui concerne l'extraction du fer en fonction du nombre de contacts. Sur cette figure, la courbe 2 représente l'évolution de la concentration en fer du solvant organique en fonction du nombre de contacts, et la courbe 1 représente l'évolution de la concentration en uranium du solvant organique en fonction du nombre de contacts, lorsqu'on utilise le système d'extractants III de l'invention.

15 Le solvant organique ainsi obtenu qui contient 798 mg/l d'uranium et 775 mg/l de fer est mis en contact avec une solution de carbonate d'ammonium à 140 g/l et 0,5 M en NH_4OH pour réextraire l'uranium en solution et séparer le fer sous forme d'hydroxyde. A la fin de cette réextraction, la phase organique contient seulement 0,4 mg/l d'uranium et 1 mg/l de fer.

20 L'exploitation des courbes de la figure 5 selon la méthode de Mac Cabe et Thiele conduit aux conclusions suivantes : avec un taux de récupération en uranium de 99%, on obtient un facteur de concentration de 6,1 pour 5 étages avec le système d'extractants N° III alors que dans le cas des systèmes de l'art antérieur (n° I et IV) on obtient respectivement des facteurs de concentration de 2,3 et de 3,0.

25 Ainsi, le système d'extractants n° III extrait plus de trois fois mieux l'uranium que le

système classique de l'art antérieur (système n° I) et plus de deux fois mieux que le système n° IV de l'art antérieur. De ce fait, on peut réduire le volume de phase organique et donc limiter les consommations en carbonate d'ammonium et en ammoniacque lors de l'opération de réextraction.

EXEMPLE 7

On utilise différents mélanges d'extractants pour récupérer l'uranium à partir d'acide phosphorique industriel présentant les caractéristiques suivantes :

- densité : 1,292
- potentiel redox : 370 mV/E.C.S.
- viscosité : 4,65 cp
- teneur en uranium : 135 mg.l^{-1}
- teneur en PO_4 : $484,9 \text{ g.l}^{-1}$ ($\text{P}_2\text{O}_5=28,04\%$)
- teneur en F : $15,8 \text{ g.l}^{-1}$
- teneur en V : 174 mg.l^{-1}
- teneur en SO_4 : $18,26 \text{ g.l}^{-1}$
- teneur en Fe : $2,12 \text{ g.l}^{-1}$
- teneur en Al : $1,62 \text{ g.l}^{-1}$

Les solvants organiques utilisés contiennent les systèmes d'extractants I, III, IV ou V du tableau 2 joint, et un diluant constitué par du kérosène connu sous la dénomination commerciale ISOPAR L. Dans chaque solvant testé, la teneur en oxyde de phosphine est de 0,125 M et la teneur en composé organo phosphoré acide est de 0,500 M.

On réalise l'extraction en mettant en contact à 39°C un volume de la solution aqueuse d'acide phosphorique avec un volume du solvant organique sous agitation pendant environ 5 min ; on sépare ensuite les deux phases puis on les prélève et on les analyse chacune pour

obtenir leur concentration en uranium et leur concentration en fer et déterminer ensuite le coefficient de partage D de l'uranium et le coefficient de partage D du fer. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3, joint. Au vu de ce tableau, on constate que les solvants organiques contenant le système d'extractants de l'invention, c'est-à-dire le composé organophosphoré acide HBIDIBOPP associé à un oxyde de phosphine tel que le POX11 ou le TOPO permettent d'obtenir des résultats très améliorés par rapport aux systèmes d'extractants I et IV de l'art antérieur.

Dans une autre série d'essais, on effectue l'extraction en mettant en contact successivement comme dans l'exemple 6, huit fractions d'acide phosphorique industriel avec une fraction de chacun des solvants organiques du tableau 3 pour obtenir les courbes d'équilibre analogues à celles représentées sur la figure 5. Une exploitation de ces courbes pour les différents solvants selon la méthode de Mac Cabe et Thiele indique que pour obtenir à la sortie d'une installation d'extraction à 5 étages de l'acide phosphorique ayant une teneur en uranium inférieure ou égale à $3-4 \text{ mg.l}^{-1}$, on charge le solvant d'extraction à :

- 350 mg.l^{-1} d'uranium et 78 mg.l^{-1} de fer pour le système d'extractants n°I
- 450 mg.l^{-1} d'uranium et 125 mg.l^{-1} de fer pour le système d'extractants n°IV,
- 1000 mg.l^{-1} d'uranium et environ 1250 mg.l^{-1} de fer pour le système d'extractants n°III, et
- 800 mg.l^{-1} d'uranium et environ 800 mg.l^{-1} de fer pour le système d'extractants n°V.

Ainsi, on remarque que pour la même efficacité de traitement, on obtient avec les systèmes d'extractants de l'invention des solvants beaucoup plus chargés en uranium.

5 EXEMPLE 8

Cet exemple concerne l'extraction de l'uranium contenu dans de l'acide phosphorique industriel présentant les mêmes caractéristiques que celui de l'exemple 7, en utilisant pour l'extraction l'installation représentée sur la figure 7.

Sur cette figure 7, la référence A désigne l'unité d'extraction de l'uranium qui comprend cinq étages d'extraction, la référence B
15 représente une unité de lavage du solvant organique qui comprend trois étages, les références C₁, C₂ et C₃ désignent les trois étages de réextraction de l'uranium, la référence D illustre l'unité de séparation de l'uranium et la référence E
20 désigne l'unité de réacidification du solvant organique, qui comprend deux étages.

Dans l'unité d'extraction A, on introduit par la ligne 1a, l'acide phosphorique industriel après avoir flocculé et décanté celui-ci. On
25 précise que cet acide a été soumis au préalable à un traitement d'oxydation pour amener la totalité de l'uranium sous la forme hexavalente, ce qui amène également le fer à l'état trivalent. Dans l'unité d'extraction A, l'acide phosphorique est
30 mis en contact à contre-courant avec un solvant organique introduit par la ligne 3a. Ce solvant organique comprend un système d'extractants constitué par un composé organophosphoré acide et par un oxyde neutre de phosphine dilué dans du
35 kérosène connu sous la dénomination commerciale

ISOPAR L, la concentration en composé organo-phosphoré acide du solvant étant de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ et la concentration en oxyde de phosphine du solvant organique étant de $0,125 \text{ mol.l}^{-1}$.

5 La solution d'acide phosphorique circule dans l'unité d'extraction à un débit qui est maintenu à la valeur de 4 l/h, et le solvant organique circule à contre-courant dans l'unité d'extraction en étant introduit à un débit de
10 1,6 l/h pour le système d'extractants n°I, de 1,0 l/h pour le système d'extractants n°IV et de 0,54 l/h pour le système d'extractants n°III.

 Dans chaque étage d'extraction, on recycle une partie du solvant organique sortant de
15 cet étage, ce qui permet d'augmenter le volume de phase organique en contact avec l'acide phosphorique dans l'unité d'extraction A dont tous les étages sont maintenus à 35°C .

 A la sortie de l'unité d'extraction A,
20 l'acide phosphorique ne contenant pratiquement plus d'uranium est évacué par la ligne 1b et le solvant organique chargé en uranium et en fer est évacué par la ligne 3b. Ce solvant passe ensuite dans l'unité de lavage comportant trois étages où
25 il est lavé par de l'eau pour éliminer les ions phosphoriques entraînés par le solvant. L'eau chargée d'acide phosphorique qui quitte le dernier étage de l'unité de lavage est recyclée dans l'usine de fabrication d'acide phosphorique où
30 elle sert au lavage ou au rinçage des installations.

 A la sortie de l'unité de lavage B, le solvant organique est introduit par la ligne 3c dans le premier étage de réextraction C_1 , puis il
35 circule dans les étages suivants C_2 et C_3 , les étages C_1 , C_2 et C_3 étant maintenus à 40°C .

Dans les étages C_2 et C_3 , il est mis en contact à contre-courant avec une solution de carbonate d'ammonium à 155 g.l^{-1} introduite dans le dernier étage C_3 par la ligne 4a et dans l'étage C_1 , il est mis en contact à contre-courant avec la solution de carbonate provenant de l'étage C_2 et avec de l'ammoniaque à 200 g.l^{-1} injectée par la ligne 5 dans la solution de carbonate qui pénètre dans le premier étage C_1 . On règle le débit d'ammoniaque à l'aide d'une vanne commandée par un pH-mètre de façon à maintenir le pH du premier étage C_1 à une valeur de 8,2. De même, on règle le débit de la solution de carbonate d'ammonium introduite dans le dernier étage C_3 par la ligne 4a de façon telle qu'il corresponde à 50 à 80% de la quantité stoechiométrique nécessaire pour neutraliser, d'une part, le composé organo phosphoré acide et transformer, d'autre part, l'uranium en uranyle tri-carbonate d'ammonium.

Lors de la réextraction, le solvant organique chargé en uranium et en fer, qui est tout d'abord en contact avec l'ammoniaque se transforme peu à peu en un sel d'ammonium hydraté et la phase aqueuse qui se déplace à contre-courant s'enrichit en uranium et en fer, le carbonate d'ammonium réagissant avec l'uranium pour former de l'uranyle tricarbonat d'ammonium qui reste en solution et le fer étant précipité sous la forme d'hydroxyde que l'on sépare par filtration. La phase aqueuse contenant l'uranyle tricarbonat d'ammonium sort du premier étage de réextraction C_1 par la ligne 4b et elle est ensuite dirigée vers l'unité de séparation D de l'uranium.

Dans cette installation, l'uranium peut être séparé de la solution, soit sous forme

d'oxyde, soit sous forme d'uranate de sodium. Pour obtenir l'uranium sous forme de trioxyde d'uranium, on soumet la solution d'uranyle tri-carbonate d'ammonium dans un réacteur à barbotage d'air, à température comprise entre 90 et 100°C, pendant environ 6 heures, puis on filtre le précipité et on le lave à l'eau ; après séchage à 120°C et grillage à 400°C environ, on obtient ainsi le trioxyde d'uranium. Pour obtenir l'uranium sous forme d'uranate de sodium, on neutralise au moyen de soude, à environ 80°C la solution d'uranyle tricarbonat d'ammonium qui a été préalablement dégazée par barbotage d'air vers 90°C pour éliminer le gaz carbonique et l'ammoniaque, puis on précipite l'uranium par addition d'hydroxyde de sodium à la solution, en opérant à une température de 80°C pendant 1 heure. Après filtration et lavage à l'eau à 50°C, on recueille l'uranate de sodium qui peut être transformé ultérieurement en diuranate d'ammonium ou en trioxyde d'uranium.

A la sortie du troisième étage C₃ de réextraction, le solvant organique désuranié est évacué par la ligne 3d et envoyé à l'unité purification réacidification E comportant deux étages dans lesquels il est traité au moyen d'acide phosphorique introduit par la ligne 1c, cet acide phosphorique constituant une fraction de l'acide phosphorique qui sort de l'unité d'extraction A par la conduite 1b. Par mise en contact du solvant organique avec l'acide phosphorique, on décompose le sel d'ammonium de l'agent d'extraction, ce qui conduit à la formation de phosphate d'ammonium évacué par la ligne 6 et à l'obtention de solvant organique acidifié, qui peut être re-

cyclé par la ligne 3a pour être réutilisé dans l'unité d'extraction A.

5 On précise que le phosphate d'ammonium ainsi récupéré peut être commercialisé directement ou être utilisé dans les unités de fabrication d'engrais.

10 On réalise dans cette installation différents essais d'extraction de l'uranium à partir d'acide phosphorique industriel en utilisant des solvants organiques comprenant les systèmes d'extractants I, III ou IV du tableau 3 pour traiter 472 l d'acide phosphorique, ce qui représente une durée de 118 h. Pendant ces 118 h, on utilise 73 h pour tester le système d'extractants n°III de l'invention, ce qui correspond à 15 292 l d'acide phosphorique traité. Dans chaque cas, on prélève des échantillons de phase organique et de phase aqueuse dans chacun des étages d'extraction après avoir atteint l'équilibre et 20 on détermine leur teneur en uranium et éventuellement en fer. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.

Au vu de ces résultats, on constate qu'il est possible d'atteindre une charge de 25 1003 mg.l⁻¹ avec le solvant de l'invention en utilisant simplement 5 étages d'extraction. On peut d'ailleurs charger ce solvant à 1220 mg.l⁻¹ en utilisant un sixième étage tout en obtenant à la sortie de l'acide phosphorique contenant moins de 2 mg/l d'uranium. Dans ce cas, le débit de 30 solvant organique est de 0,43 l/h.

Dans le cas des solvants de l'art antérieur, une installation d'extraction à 5 étages permet seulement de charger le solvant organique

à 300 ou 540 mg.l⁻¹, si l'on veut obtenir à la sortie de l'acide phosphorique contenant moins de 2 mg.l⁻¹ d'uranium.

5 Par ailleurs, ces résultats montrent que l'on obtient pratiquement la charge théorique en uranium du solvant.

T A B L E A U 1

Composé acide N°	Nature des chaînes alkyle (R ₄ =R ₅) des composés de formule (II)	Oxyde de phosphine		
		POX II 23°C	POX II 40°C	TOPO 23°C
1 (D ₂ EHPA)	éthyl-2-hexyle n-C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ C ₂ H ₅	6,3	3,4	4,3
2	butoxyéthyle n-C ₄ H ₉ -O-C ₂ H ₄	5,2	4,1	4,9
3	hexoxy éthyle n-C ₆ H ₁₃ -O-C ₂ H ₄	10,1	8,1	-
4	pentoxy propyle n-C ₅ H ₁₁ -O-C ₃ H ₆	3,6	-	-
5	éthyl-2-hexoxy éthyle C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ -O-C ₂ H ₄ C ₂ H ₅	12,9	-	-
6	octoxy-éthoxy-éthyle n-C ₈ H ₁₇ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄	2,2	-	-
7	dipropoxy-1,3 propyle-2 C ₃ H ₇ -O-CH ₂ -CH-CH ₂ C ₃ H ₇ -O-CH ₂	15,5	8,2	9,7
8 (HBIDIBOPP)	dibutoxy-1,3-propyle-2 C ₄ H ₉ -O-CH ₂ -CH-CH ₂ C ₄ H ₉ -O-CH ₂	18,5	9,7	15,5

32

T A B L E A U 2

Système d'extractants	Composé organophosphoré acide (0,5 M)	Oxyde de phosphine (0,125 M)
n° I	composé n° 1 du tableau 1	TOPO
n° II	composé n° 7 du tableau 1	POX 11
n° III	composé n° 8 du tableau 1	POX 11
n° IV	composé n° 1 du tableau 1	POX 11
n° V	composé n° 8 du tableau 1	TOPO

T A B L E A U 3

Système d'extractants	composé acide (0,5 M)	oxyde de phosphine (0,125 M)	D _U	F _{Fe}
I	D ₂ EHPA (composé n°1)	TOPO	4,2	0,04
III	HBIDIBOPP (composé n°8)	POX11	18,3	0,80
IV	D ₂ EHPA	POX11	9,4	0,06
V	HBIDIBOPP	TOPO	14,0	0,40

T A B L E A U 4

ETAGE		n°1		n°2		n°3		n°4		n°5		n°6		
Phase organique (o) Ou aqueuse (a)		o	o	a	o	a	o	a	o	a	o	a	o	a
Concentrations (mg l ⁻¹)		U	Fe	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U
Systèmes d'extractants	Charge théorique du solvant mg l ⁻¹													
I	350 300	-	45	106	20	53	8	24	4	9	2			
D2EHPA-TOPO débit = 1,6 l/h														
II														
HBIDIBOPP- POX11 débit = 0,54 l/h 0,43 l/h	1000 1003	1394	54	400	25	170	12	76	4	30	2			
	1250 1220	1490	63	640	31	300	15	145	9	70	4	35		2
IV														
D ₂ EHPA-POX11 débit 1,0 l/h	520 540	-	66	250	38	133	18	71	9	30	2			

35

REVENDICATIONS

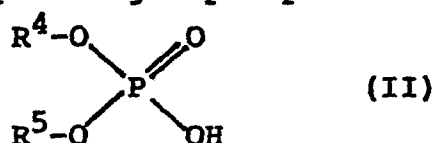
1. Procédé de récupération de l'uranium (VI) présent dans une solution d'acide phosphorique par mise en contact de ladite solution avec un solvant organique apte à extraire l'uranium, caractérisé en ce que ledit solvant organique comprend un système d'extractants constitués respectivement :

- par un oxyde neutre de phosphine de formule :



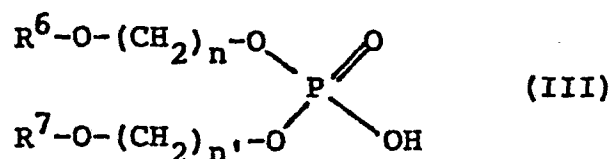
dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 qui sont identiques ou différents représentent des radicaux alkyle, aryle ou alcoxyalkyle, et

- par un composé organophosphoré acide de formule :



dans laquelle R^4 et R^5 qui sont identiques ou différents, représentent un radical alkoxyalkyle linéaire ou ramifié comportant au moins une fonction éther-oxyde ou un radical aryloxyalkyle.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organophosphoré acide répond à la formule :



dans laquelle R^6 et R^7 qui sont identiques ou différents, sont des radicaux alkyle ou aryle, et n et n' qui peuvent être identiques ou différents, sont des nombres égaux à 2 ou 3.

3. Procédé selon la revendication 2, ca-

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que n et n' sont égaux à 2, et R^6 et R^7 représentent le radical éthyl-2-hexyle.

10



20

25

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que dans la formule de l'oxyde neutre de phosphine, l'un au moins des radicaux R^1 , R^2 et R^3 est un radical alcoxy-alkyle.

35

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'oxyde neutre de phosphine est l'oxyde de tri-n-octylphosphine.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé organophosphoré acide sur l'oxyde neutre de phosphine est de 1 à 9, et de préférence de 2 à 4.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3, 4, 6 et 7, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de réextraction de l'uranium extrait dans ledit solvant organique, cette étape de réextraction étant réalisée dans un appareil de réextraction comportant au moins deux étages, et consistant à mettre en circulation dans lesdits étages ledit solvant organique contenant l'uranium en l'introduisant dans le premier étage, à mettre en circulation dans lesdits étages à contre-courant dudit solvant organique une solution aqueuse de carbonate d'ammonium en l'introduisant dans le dernier étage en quantité telle qu'elle représente 50 à 80% de la quantité stoechiométrique nécessaire pour neutraliser le composé organophosphoré acide et pour transformer l'uranium présent dans le solvant organique en uranyle tricarbonat d'ammonium, et à ajouter de l'ammoniac sous forme de gaz ou de solution aqueuse à la solution de carbonate d'ammonium circulant dans le premier étage pour maintenir le pH dudit premier étage à une valeur comprise entre 8 et 9,5 et de préférence entre 8 et 8,5.

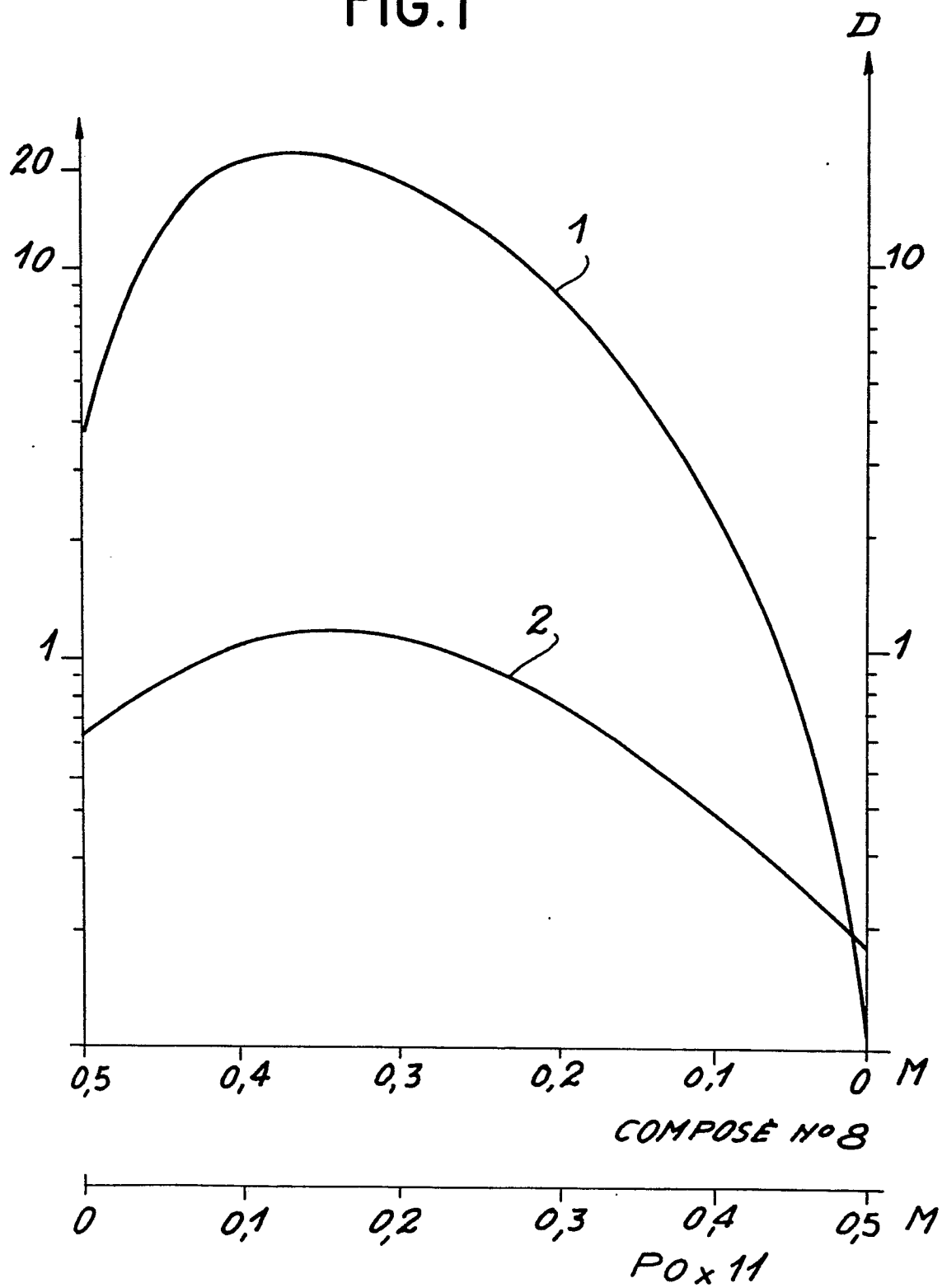
15

20

25

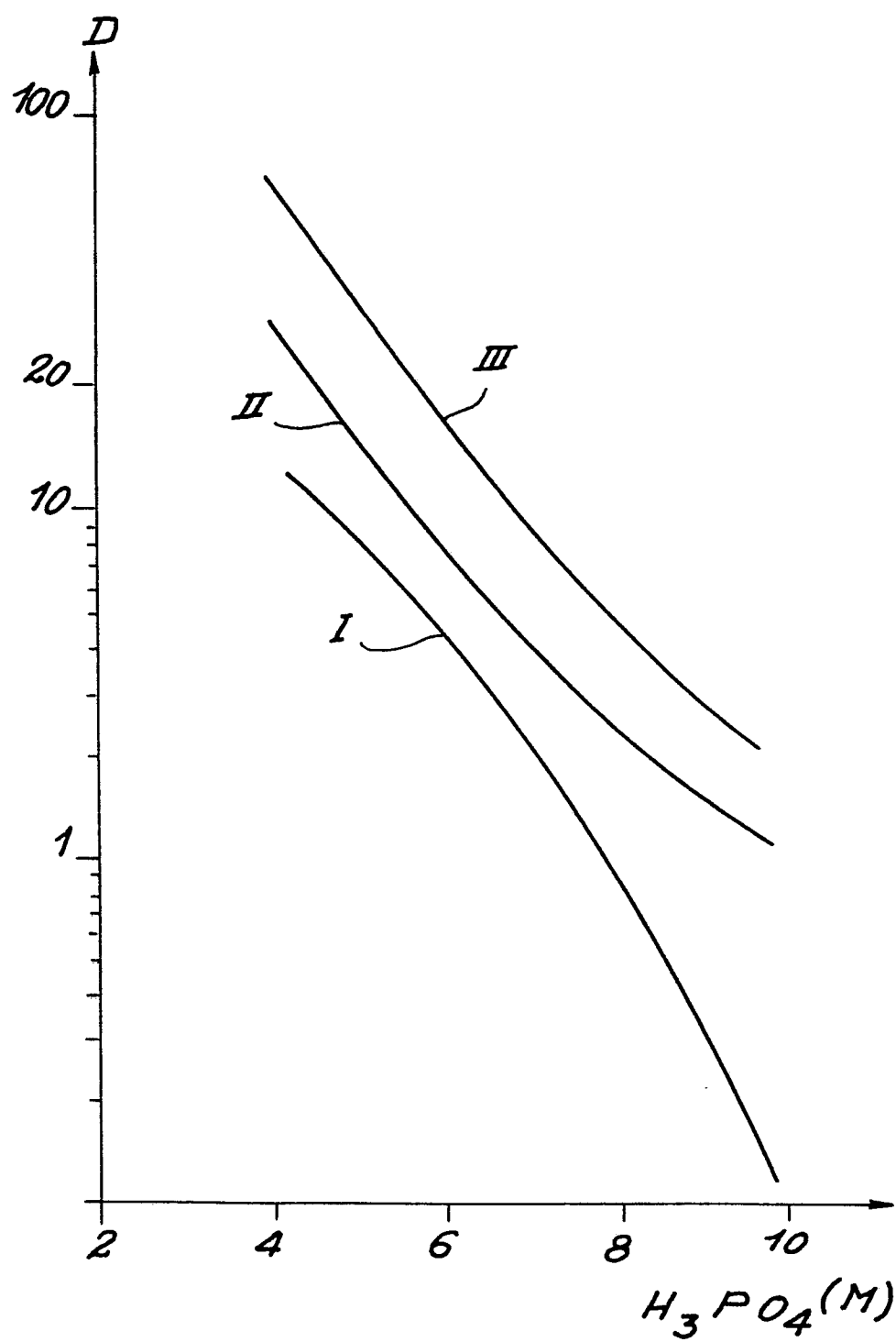
30

FIG.1



2,7

FIG. 2



3,7

FIG. 3

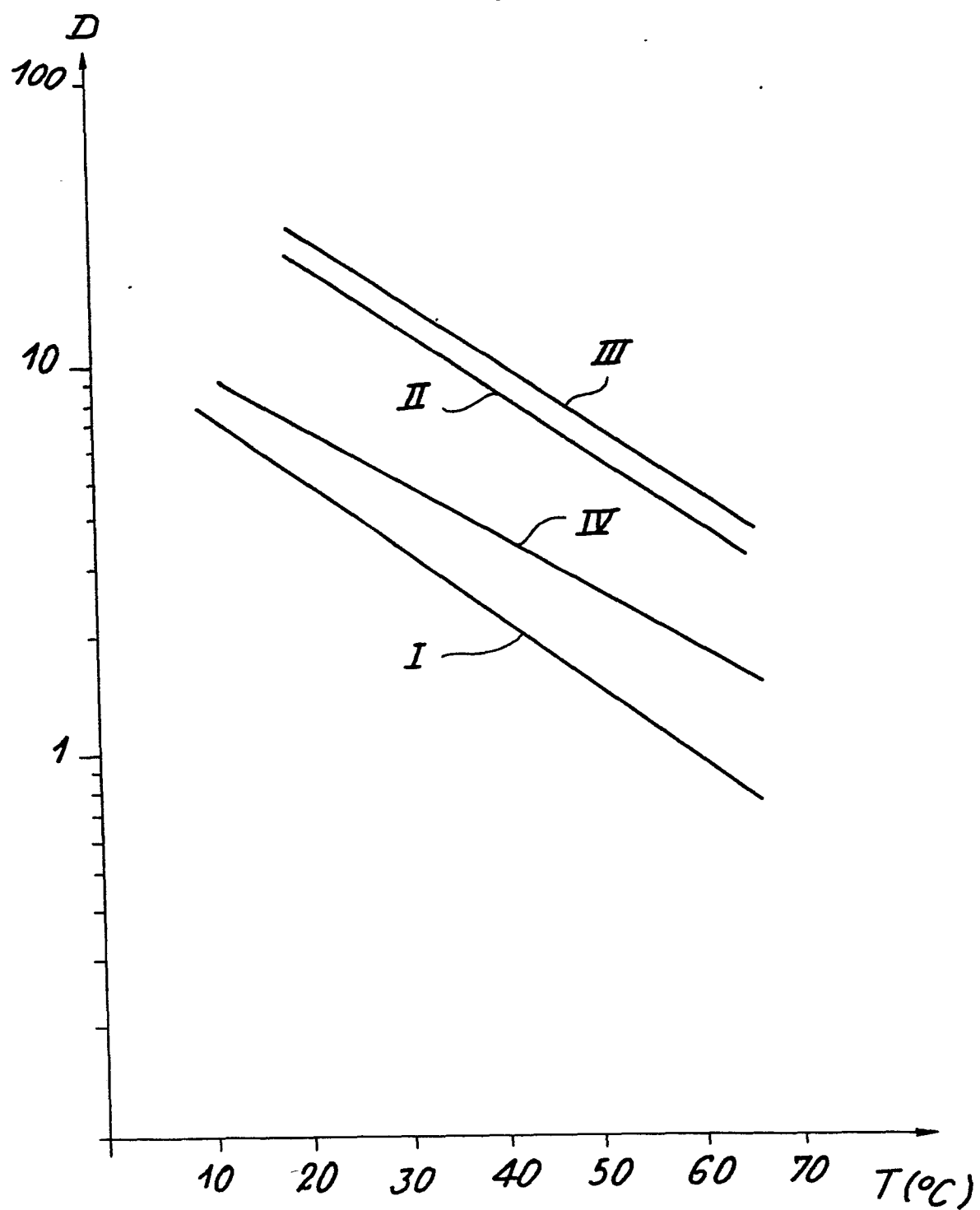


FIG. 4

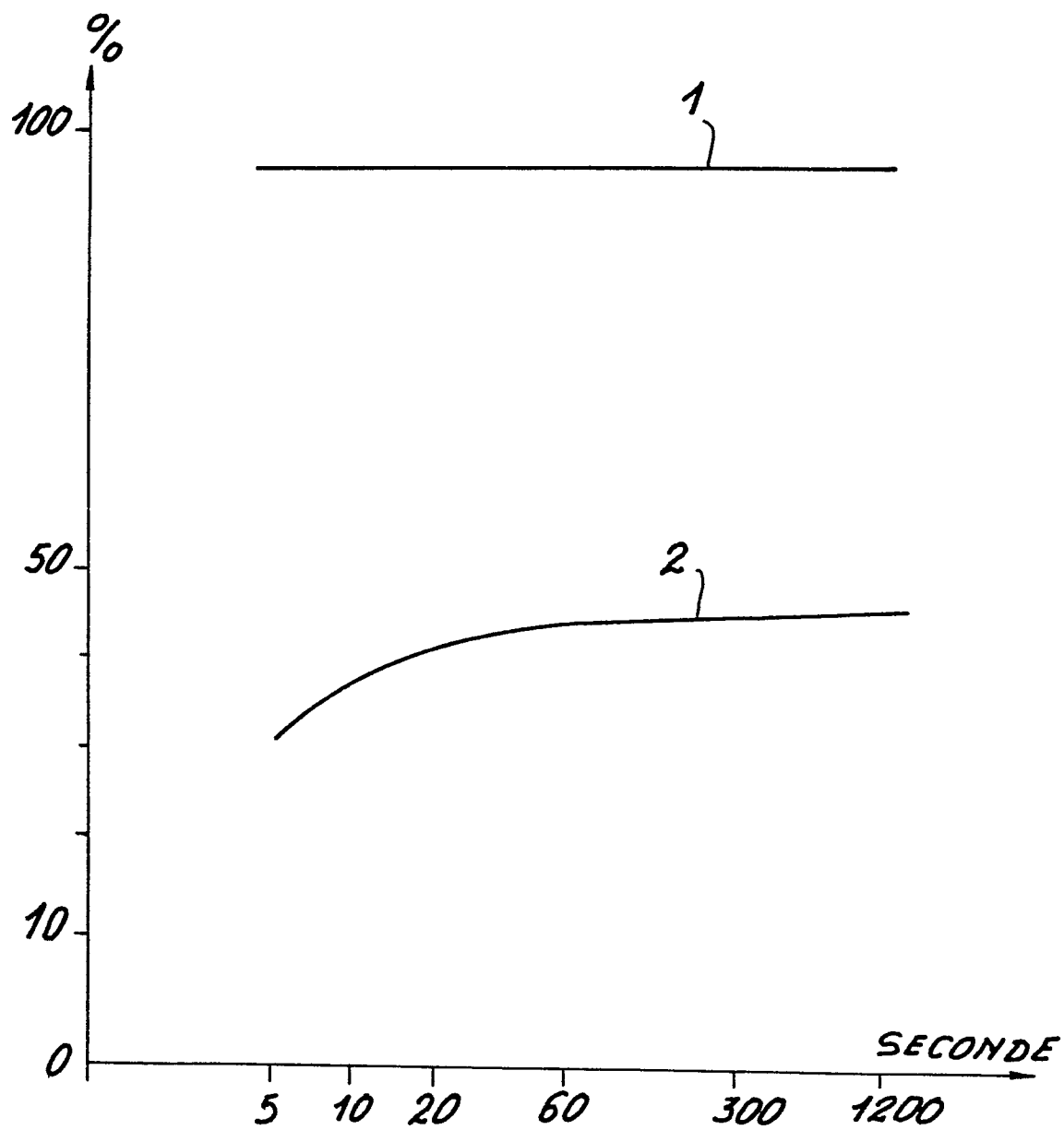


FIG. 5

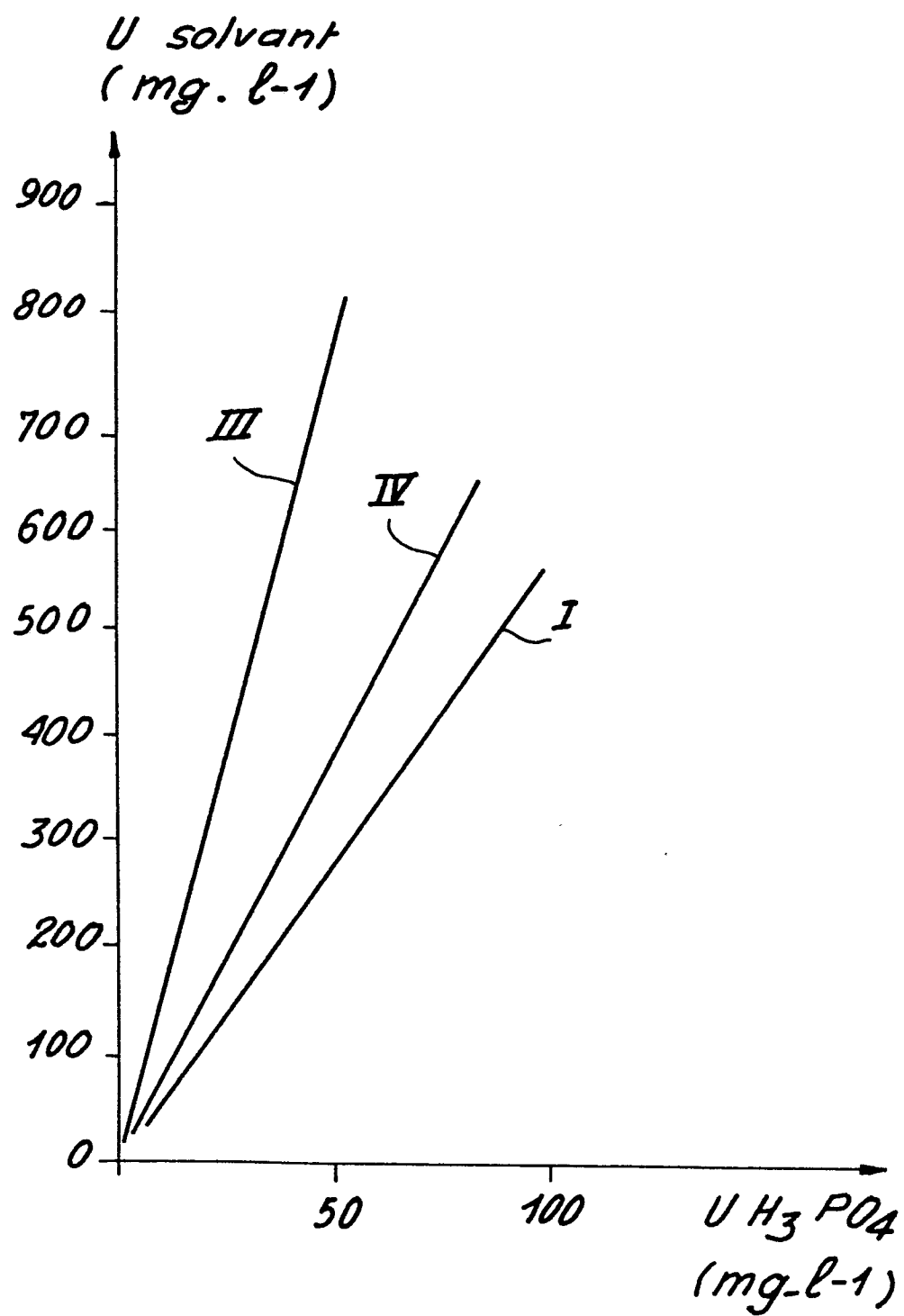
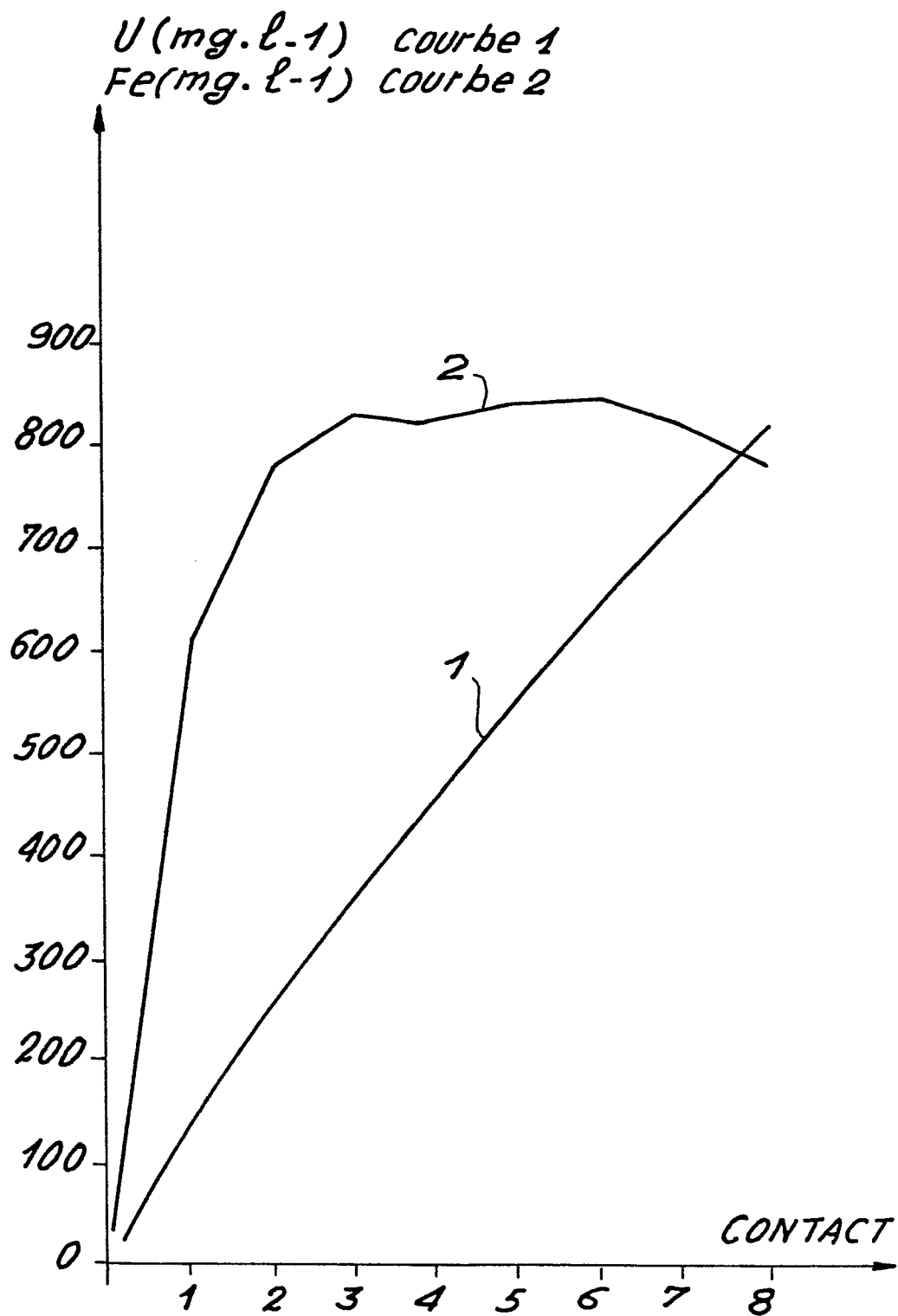


FIG. 6



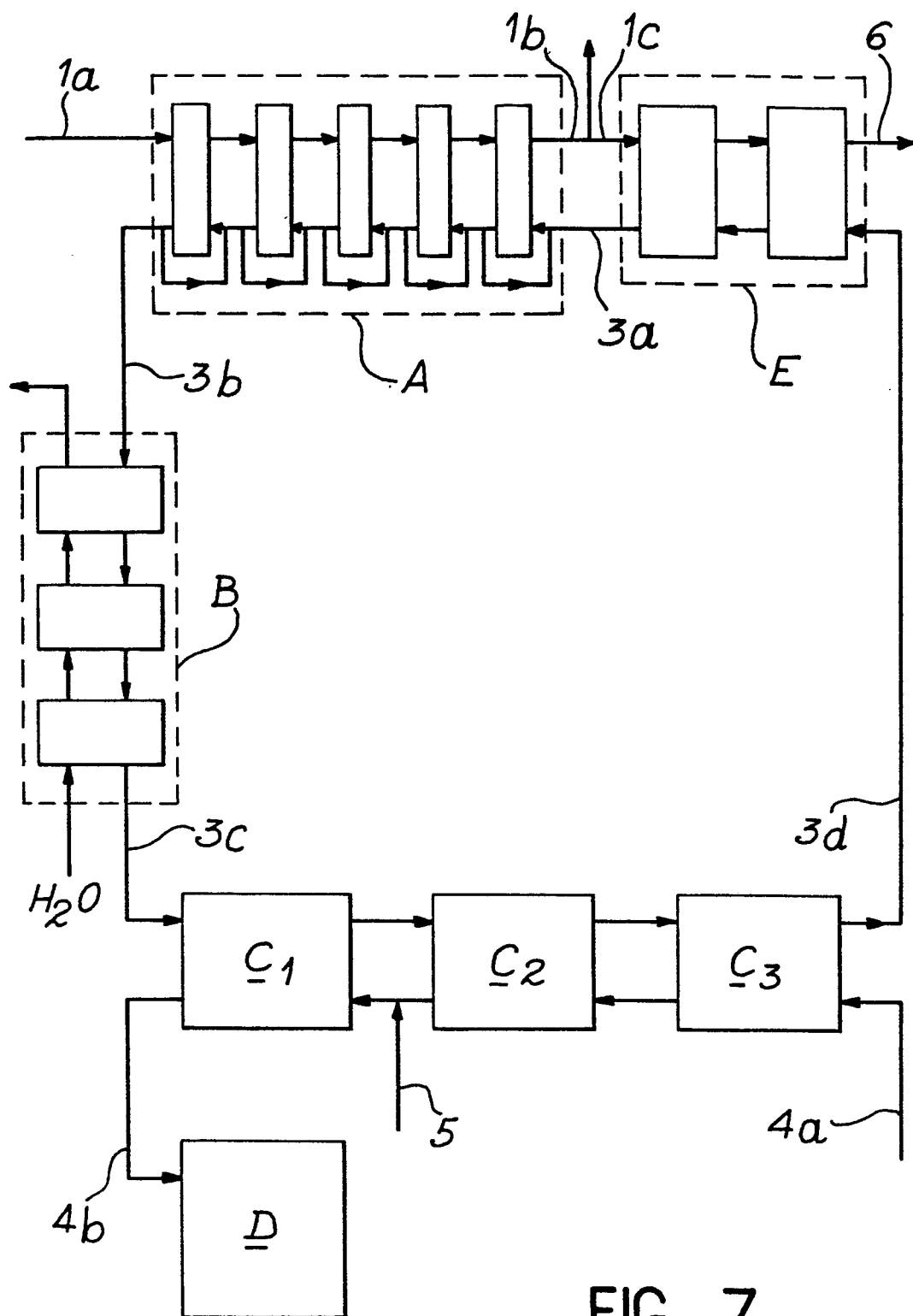


FIG. 7



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0053054

Numéro de la demande

EP 81 40 1686

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>FR - A - 1 193 653</u> (GOUVERNEMENT DES U.S.A.)		C 22 B 60/02
A	<u>FR - A - 1 303 476</u> (U.S.A.E.C.)		
A	<u>FR - A - 2 364 180</u> (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.)		
A	<u>FR - A - 2 423 545</u> (MINEMET RE-CHERCHE)		
AD	<u>FR - A - 2 442 796</u> (C.E.A.)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			C 22 B 60/02 C 01 G 43/00 C 22 B 3/00
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 23-02-1982	Examineur JACOBS