

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 053 054
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:
23.01.85

(51)

Int. Cl.⁴: **C 22 B 60/02**

(21)

Numéro de dépôt: **81401686.1**

(22)

Date de dépôt: **23.10.81**

(54)

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

(30)

Priorité: **14.11.80 FR 8024253**

(43)

Date de publication de la demande:
02.06.82 Bulletin 82/22

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
23.01.85 Bulletin 85/4

(84)

Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

(56)

Documents cités:
**FR - A - 1 193 653
FR - A - 1 303 476
FR - A - 2 364 180
FR - A - 2 423 545
FR - A - 2 442 796**

(73)

Titulaire: **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)**
Inventeur: **Marteau, Michel, 74, Rue de Longjumeau,
F-91160 Ballainvilliers (FR)**
Inventeur: **Mauborgne, Bernard, 12, Chemin de
Chat-Même Forges-Les-Bains, F-91470 Limours (FR)**

(74)

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

EP 0 053 054 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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° 2 442 796 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:

- 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

- un composé organophosphoré acide répondant à la 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.

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

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 répondant avantageusement 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 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 fonction éther-oxyde était plus proche du groupement phosphate.

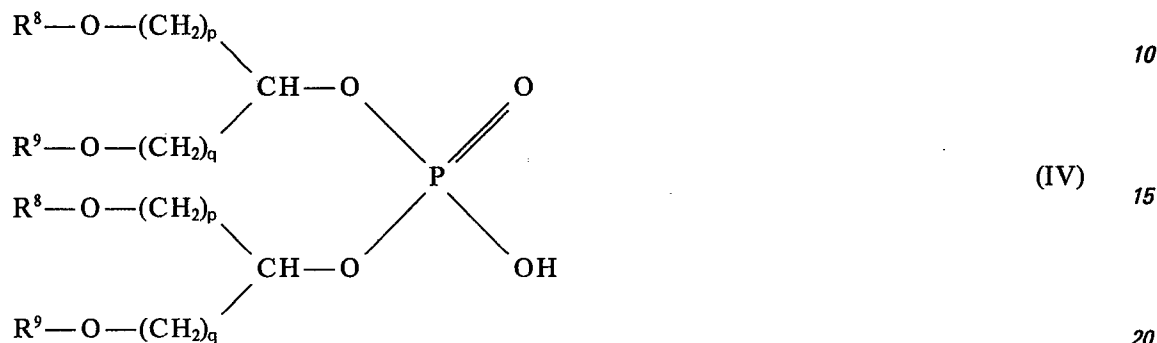
Aussi, n et n' sont de préférence égaux à 2.

De plus, si l'on veut réaliser la réextraction de l'uranium au moyen d'une solution aqueuse telle qu'une

solution de carbonate d'ammonium 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 troisième phase lors de cette réextraction.

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 aussi être constitué par un ester phosphorique d'alcool secondaire répondant à la formule IV:



dans laquelle R^8 et R^9 , qui sont identiques ou différents, représentent un radical alkyle ou aryle, et p et q qui peuvent être identiques ou différents, sont égaux à 1 ou 2.

De préférence, p et q sont égaux à 1, car le pouvoir extractant du système augmente lorsque la fonction éther-oxyde du composé organophosphoré acide est proche du groupement phosphate.

Par ailleurs, pour permettre également la réextraction de l'uranium dans une solution aqueuse de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque, les radicaux R^8 et R^9 ont de préférence au moins 4 atomes de carbone pour éviter la formation d'une troisième phase lors de cette réextraction.

A titre d'exemple d'ester phosphorique d'alcool secondaire susceptible d'être utilisé, on peut citer le composé de formule (IV) dans laquelle p et q sont égaux à 1 et R⁸ et R⁹, représentent le radical butyle.

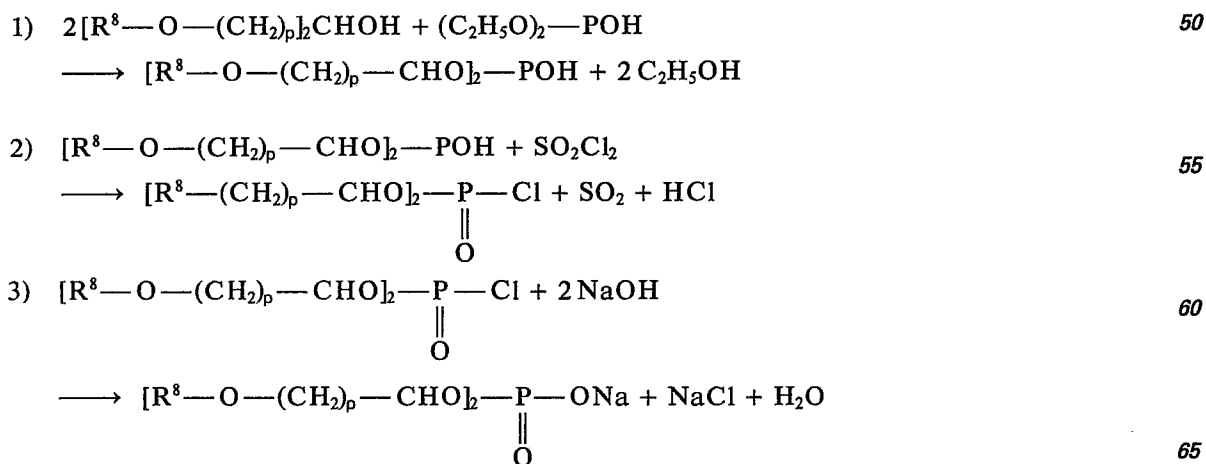
En effet, des essais de réextraction effectués en utilisant comme système d'extractants le composé de formule (IV) dans laquelle R^8 et R^9 représentent le radical propyle et p et q sont égaux à 1, et de l'oxyde de di-n-hexyloctoxyméthylphosphine (POX 11) ont montré que la solubilité des sels alcalins de ce composé acide 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.

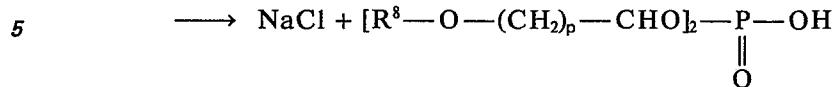
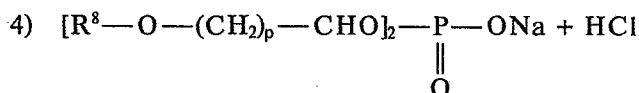
Les composés organophosphorés acides de formule (III) ou de formule (IV) utilisés dans le procédé de l'invention peuvent être obtenus par transestérification ou par estérification d'un dérivé du phosphore avec l'alcoxyalcool correspondant, cette réaction étant suivie éventuellement d'une oxydation et/ou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

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

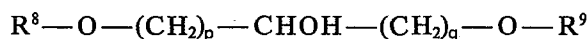
Lorsque le dérivé du phosphore est un acide dialkyl phosphoreux, la réaction de transestérification avec l'alcoxyalcool correspondant est suivie d'une réaction d'oxydation puis d'une hydrolyse pour donner le composé organophosphoré acide correspondant. L'oxydation peut être réalisée par action du chlorure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

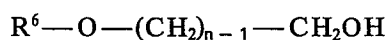




10 Pour obtenir des composés de formule IV dans lesquels R⁸ et R⁹, p et q sont différents, il suffit de remplacer dans le schéma réactionnel précédent, l'alcool secondaire utilisé par l'alcool secondaire de formule suivante:



15 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:

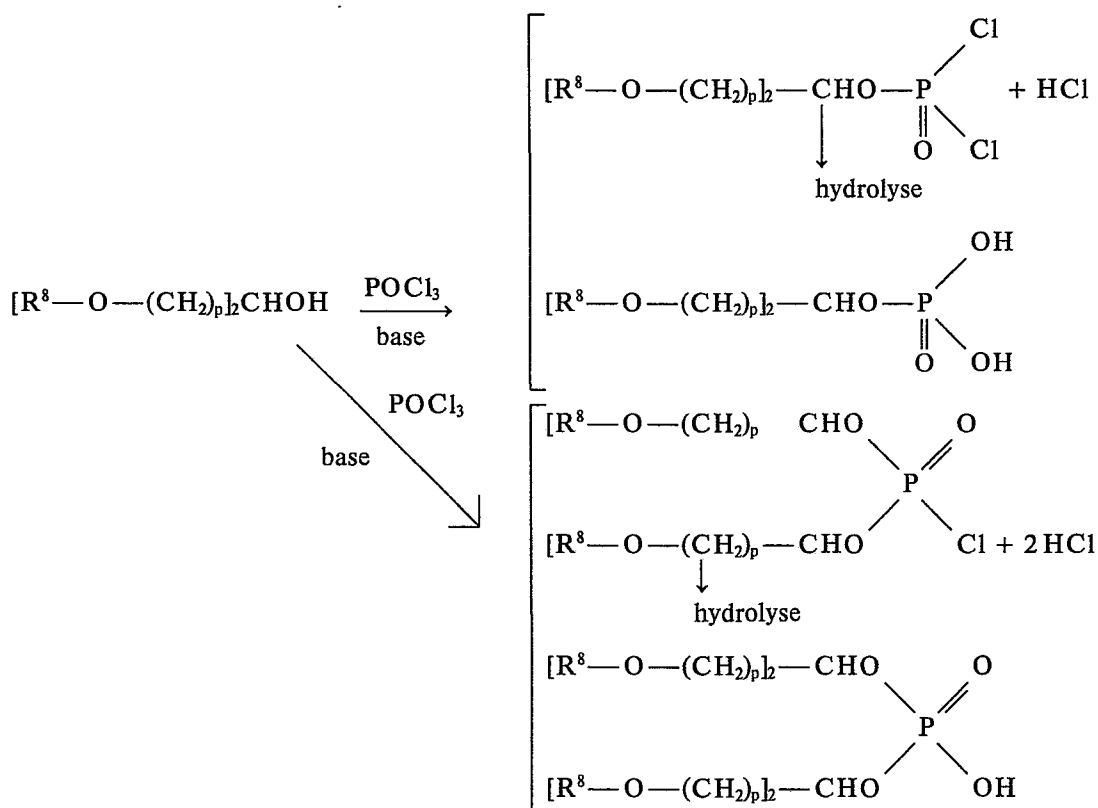


ou par deux molécules d'alcools primaires différents dans le cas où l'on veut obtenir un composé de formule III dans laquelle R^6 et R^7 , et éventuellement n et n' sont différents.

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'alcoyalcool correspondant en présence d'une base, en particulier 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.

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:



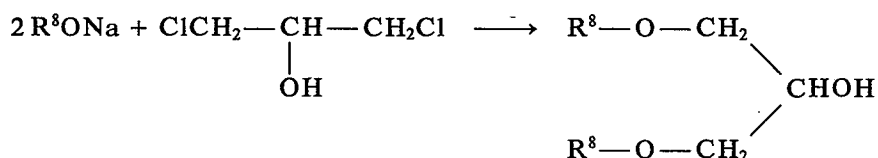
Dans le cas où l'on veut obtenir les composés de formule IV dans laquelle R^8 , R^9 , p et q sont différents, on utilise comme produit de départ, l'alcool secondaire correspondant de formule:



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.

Lorsqu'on part d'un dérivé du phosphore constitué par l'anhydride phosphorique P_2O_5 , on réalise l'estérification avec l'alcoxyalcool correspondant, à l'abri de l'humidité, on obtient ainsi un mélange de mono et de diacides qui peuvent aussi contenir un phosphate neutre et des impuretés telles que des pyrophosphates et des polymères.

Les alcoxyalcools utilisés comme produits de départ pour la synthèse des composés organophosphorés acides peuvent être préparés par réaction d'un alcoolate de sodium sur le dérivé dichloré d'un alcool secondaire, par exemple, d'alcoolate de sodium sur le dichloro-1,3-propanol-2, selon le schéma réactionnel suivant:



Lorsqu'on veut obtenir des alcoxyalcools primaires, on fait réagir un alcoolate de sodium sur le dérivé chloré d'un alcool primaire.

Selon l'invention, l'oxyde neutre de phosphine répondant à la formule I précitée comprend, de préférence, au moins un radical alcoxyalkyle, par exemple, un radical alcoxyméthyle ayant de 4 à 12 atomes de carbone. Lorsque les autres radicaux sont des radicaux alkyle, ceux-ci ont généralement de 4 à 12 atomes de carbone, et ils sont de préférence linéaires.

A titre d'exemples de tels oxydes neutres de phosphine susceptibles d'être utilisés, on peut citer l'oxyde de di-isobutyl-octoxyméthylphosphine, l'oxyde de di-n-butyl-octoxyméthylphosphine, l'oxyde de di-n-pentyl-octoxyméthylphosphine, et l'oxyde de di-n-hexyl-octoxyméthylphosphine (POX 11).

Ces oxydes de phosphine peuvent être préparés en faisant réagir un sel halogéné 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.

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).

Pour la mise en œuvre 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 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, 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 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 ensuite 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.

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 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 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 tricarbonate d'ammonium, et on ajoute 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.

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 de l'uranium.

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

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.

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 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 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 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 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 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 uranyl tricarbonat 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 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 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 concentration molaire en ammoniac de 5 M à 7,5 M.

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

A la sortie du troisième étage, le solvant organique ammonité est de préférence réacidifié par traitement au moyen d'un acide tel que l'acide 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 utilise une fraction de l'acide phosphorique récupéré à la fin de l'étape d'extraction de l'uranium.

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:

- 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;
- 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;
- 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;
- la figure 5 illustre les variations de la teneur en uranium ($mg. 1^{-1}$) du solvant organique en fonction de la teneur en uranium de la phase aqueuse, pour trois systèmes d'extractants, et
- 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
- la figure 7 représente schématiquement une installation de traitement d'acide phosphorique pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

Exemple 1

Cet exemple se rapporte à la récupération de l'uranium présent dans une solution d'acide phosphorique 6 M contenant 1 g/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.

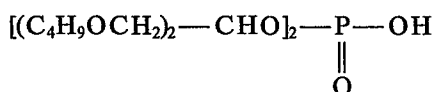
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1, ci-joint.

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 étheroxyde est proche du groupement phosphate.

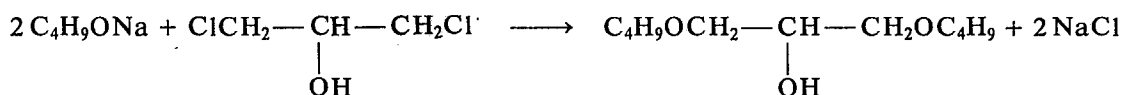
On constate par ailleurs que l'introduction de deux fonctions éther-oxyde permet d'améliorer les résultats lorsque ces deux fonctions sont introduites suffisamment près du groupement phosphate comme dans le cas des composés n° 7 et 8, alors que l'effet obtenu avec deux fonctions en ligne (composé n°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

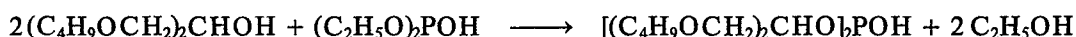


a) Préparation du dibutoxy-1,3-Propanol-2



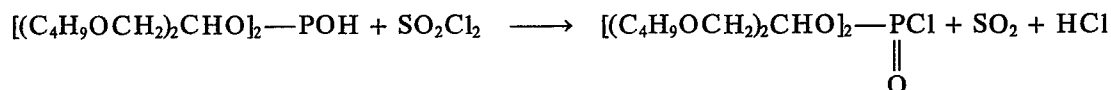
On dissout à chaud tout en agitant 99 g de soude en pastilles à 90% (soit 2,23 moles) dans 1665 g de butanol anhydre (soit 22,5 moles). Lorsque la soude est entièrement solubilisée, on laisse refroidir et, à la température ambiante, on coule 139 g de dichloro-1,3-propanol-2 (soit 1,08 mole). La réaction 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 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 143 g de produit. Rendement: 65%.

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



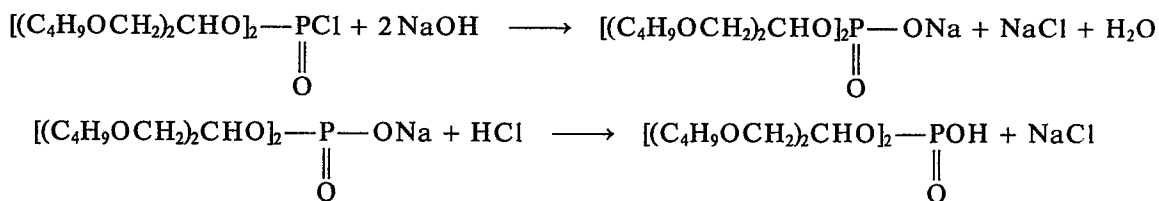
On met 143 g de dibutoxy-1,3-propanol-2 (soit 0,7 mole) et 48,36 g d'acide diéthylphosphoreux (soit 0,35 mole) sous courant d'argon dans un ballon à distiller avec colonne de Vigreux. On chauffe progressivement jusqu'à environ 150°C dans un bain d'huile et on observe la distillation de l'éthanol. On maintient cette température tant que l'alcool distille puis on l'élève progressivement jusqu'à 180°C. On laisse 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%).

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



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 4 N (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 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.

	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

- Analyse élémentaire

$C_{22}H_{47}O_8P$	Calculé	Trouvé
C%	56,15	54,30—54,11
H%	10,07	10,21—10,04

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.

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.

	Groupement				
	CH ₃	CH ₂	CH ₂ O	CHO	
δ (ppm)	0,77	1,44	3,31	4,24	5
intensité	12	8	16	2	10
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-hexyloctoxymethyphosphine (POX 11) pour récupérer l'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique 6 N contenant 1,1 g par litre d'uranium VI. On utilise dans chaque cas une concentration totale de 0,5 M en extractants 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 6 M contenant 1,1 g/l de fer III.

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

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.

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 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.

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 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 concentration en acide phosphorique, mais il décroît de façon moins importante avec les systèmes d'extractants II et III de l'invention.

Exemple 4

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 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.

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 système N° I de l'art antérieur.

Exemple 5

Dans cet exemple, on réalise l'extraction de l'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique

6 M contenant 1,06 g/l d'uranium VI 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 déterminant les coefficients de partage de l'uranium VI 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 de la

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

$$\alpha = \frac{D_{UVI}}{D_{Fe III}}$$

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

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.

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

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.

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.

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.

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.

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 ammoniacale 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 g · l⁻¹ ($P_2O_5 = 28,04\%$)
- teneur en F: 15,8 g · l⁻¹
- teneur en V: 174 mg · l⁻¹
- teneur en SO_4 : 18,26 g · l⁻¹

- teneur en Fe: $2,12 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- teneur en Al: $1,62 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

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 POX 11 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 $3-4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, on charge le solvant d'extraction à:

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

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 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 désigne l'unité de réacidification du solvant organique, qui comprend deux étages.

Dans l'unité d'extraction A, on introduit par la ligne 1 a, l'acide phosphorique industriel après avoir floclé et décanté celui-ci. On 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 mis en contact à contre-courant avec un solvant organique introduit par la ligne 3 a. Ce solvant organique comprend un système d'extractants constitué par un composé organophosphoré acide et par un oxyde neutre de phosphine dilué dans du kérosène connu sous la dénomination commerciale ISOPAR L, la concentration en composé organophosphoré acide du solvant étant de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et la concentration en oxyde de phosphine du solvant organique étant de $0,125 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

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 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 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, l'acide phosphorique ne contenant pratiquement plus d'uranium est évacué par la ligne 1 b et le solvant organique chargé en uranium et en fer est évacué par la ligne 3 b. Ce solvant passe ensuite dans l'unité de lavage comportant trois étages où 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 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 3 c dans le premier étage de réextraction C₁, puis il circule dans les étages suivants C₂ et C₃, les étages C₁, C₂ et C₃ étant maintenus à 40°C.

Dans les étages C₂ et C₃, 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 C₃ par la ligne 4 a et dans l'étage C₁, il est mis en contact à contre-courant avec la solution de carbonate provenant de l'étage C₂ 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 C₁. 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 C₁ à une valeur de 8,2. De même, on règle le débit de la solution de carbonate d'ammonium introduite dans le dernier étage C₃ par la ligne 4 a 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 C₁ par la ligne 4 b 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 tricarbonat 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 3 d 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 1 c, cet acide phosphorique constituant une fraction de l'acide phosphorique qui sort de l'unité d'extraction A par la conduite 1 b. 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 recyclé par la ligne 3 a pour être réutilisé dans l'unité d'extraction A.

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

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 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 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 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 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.

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

Tableau 1

Composé acide N°	Nature des chaînes alkyle (R ₄ = R ₅) des composés de formule (II)	Oxyde de phosphine		
		POX 11 23°C	POX 11 40°C	TOPO 23°C
1 (D ₂ EHPA)	éthyl-2-hexyle $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—CH—CH}_2$ C_2H_5	6,3	3,4	4,3
2	butoxyéthyle $n\text{C}_4\text{H}_9\text{—O—C}_2\text{H}_4$	5,2	4,1	4,9
3	hexoxy éthyle $n\text{C}_6\text{H}_{13}\text{—O—C}_2\text{H}_4$	10,1	8,1	—
4	pentoxy propyle $n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—O—C}_3\text{H}_6$	3,6	—	—
5	éthyl-2-hexoxy éthyle $\text{C}_4\text{H}_9\text{—CH—CH}_2\text{—O—C}_2\text{H}_4$ C_2H_5	12,9	—	—
6	octoxy-éthoxy-éthyle $n\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—O—C}_2\text{H}_4\text{—O—C}_2\text{H}_4$	2,2	—	—
7	dipropoxy-1,3 propyle-2 $\text{C}_3\text{H}_7\text{—O—CH}_2$ $\diagup$ CH $\diagdown$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{—O—CH}_2$	15,5	8,2	9,7
8 (HBIDIBOPP)	dibutoxy-1,3-propyle-2 $\text{C}_4\text{H}_9\text{—O—CH}_2$ $\diagup$ CH $\diagdown$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{—O—CH}_2$	18,5	9,7	15,5

Tableau 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

Tableau 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)	POX 11	18,3	0,80
IV	D ₂ EHPA	POX 11	9,4	0,06
V	HBIDIBOPP	TOPO	14,0	0,40

Tableau 4

Systèmes d'extractants	Charge théorique du solvant	Etagé n° 1	n° 2			n° 3	n° 4	n° 5	n° 6					
	mg · l ⁻¹	Phase organique (o) ou aqueuse (a)												
		o	o	a	o	a	o	o	a					
		Concentrations (mg · l ⁻¹)												
		U	Fe	U	U	U	U	U	U					
I D 2 EHPA-TOPO débit = 1,6 l/h	350	300	—	45	106	20	53	8	24	4	9	<2		
II HBIDIBOPP-POX 11 débit = 0,54 l/h 0,43 l/h	1000 1250	1003 1220	1394 1490	54 63	400 640	25 31	170 300	12 15	76 145	4 9	30 70	<2 4	35	≤2
IV D ₂ EHPA-POX 11 débit 1,0 l/h	520	540	—	66	250	38	133	18	71	9	30	<2		

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:

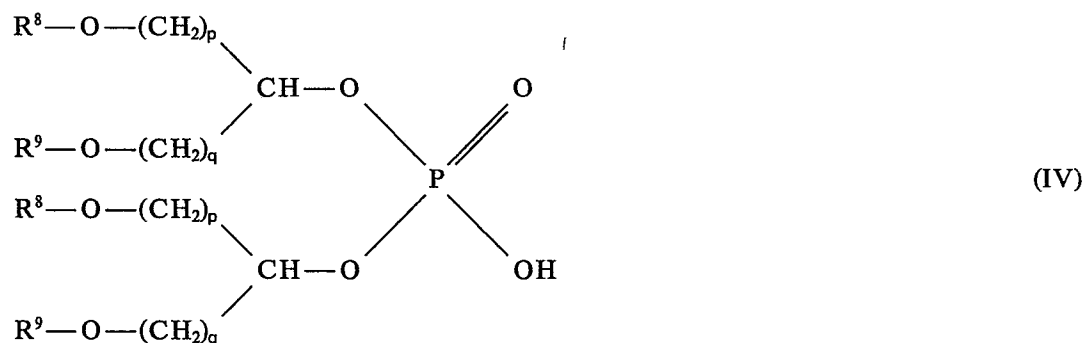


dans laquelle R^6 et R^7 qui sont identiques ou différents, sont des radicaux alkyle ou aryle, et n et n' qui peuvent être identiques ou différents, sont des nombres égaux à 2 ou 3.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que n et n' sont égaux à 2 et en ce que R^6 et R^7 sont des radicaux alkyle ayant au moins 8 atomes de carbone.

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.

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



dans laquelle R^8 et R^9 qui sont identiques ou différents, représentent des radicaux alkyle ou aryle, et p et q qui peuvent être identiques ou différents, sont égaux à 1 ou 2.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que p et q sont égaux à 1, et R^8 et R^9 sont des radicaux alkyle ayant au moins 4 atomes de carbone.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que p et q sont égaux à 1, et les radicaux R^8 et R^9 représentent le radical butyle.

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.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'oxyde neutre de phosphine est l'oxyde de di-n-hexyl-octoxyméthylphosphine.

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.

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.

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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung des in einer Phosphorsäurelösung enthaltenen Urans (VI) durch Kontaktieren dieser Lösung mit einem organischen Lösungsmittel, das Uran extrahieren kann, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel ein System von Extraktionsmitteln umfaßt, die jeweils bestehen aus:

- einem neutralen Phosphinoxid



worin R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyalkylreste bedeuten,

- einer sauren Organophosphorverbindung der Formel



worin R^4 und R^5 , die gleich oder verschieden sind, einen unverzweigten oder verzweigten Alkoxyalkylrest mit mindestens einer Ätheroxid-Funktion oder einen Aryloxyalkylrest bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Organophosphorverbindung der Formel entspricht

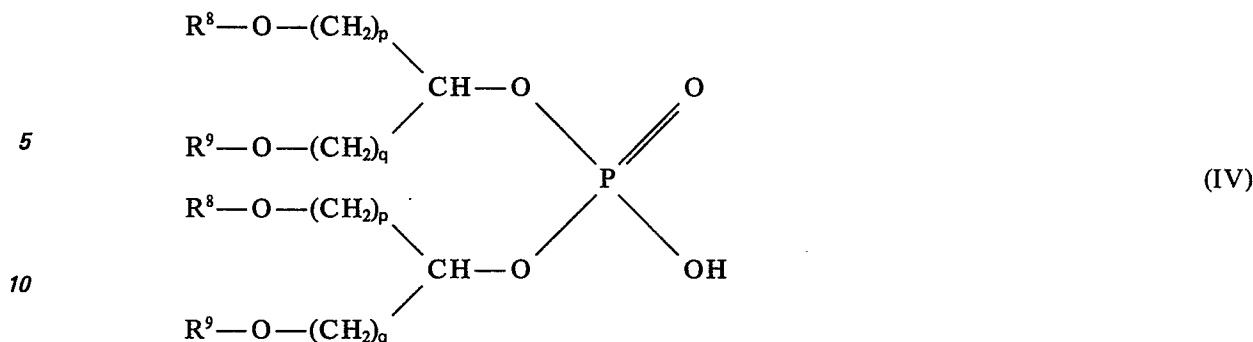


worin R^6 und R^7 , die gleich oder verschieden sind, Alkyl- oder Arylreste bedeuten und worin n und n' , die gleich oder verschieden sein können, die Zahl 2 oder 3 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n und n' die Zahl 2 bedeuten und daß R^6 und R^7 Alkylreste mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n und n' die Zahl 2 bedeuten und daß R^6 und R^7 den Ethyl-2-hexylrest bedeuten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Organophosphorverbindung der Formel entspricht



15 worin R^8 und R^9 , die gleich oder verschieden sind, Alkyl- oder Arylreste bedeuten, und worin p und q, die gleich oder verschieden sein können, die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß p und q die Zahl 1 bedeuten und daß R^8 und R^9 Alkylreste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß p und q die Zahl 1 bedeuten und daß die Reste R^8 und R^9 den Butylrest bedeuten.

20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel des neutralen Phosphinoxids mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 einen Alkoxyalkylrest bedeutet.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem neutralen Phosphinioxid um Di-n-hexyl-octoxymethylphosphinioxid handelt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem neutralen Phosphinioxid um Tri-n-octylphosphinioxid handelt.

25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von saurer Organophosphorverbindung zu neutralem Phosphinioxid 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 4, beträgt.

30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 4, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt eine Stufe der Rückextraktion des Uranextrakts in dem organischen Lösungsmittel, wobei diese Stufe der Rückextraktion in einer Rückextraktionsapparatur mit mindestens zwei Abschnitten durchgeführt wird und darin besteht, daß das das Uran enthaltende organische Lösungsmittel in diesen Abschnitten im Kreislauf geführt wird, in dem man es in den ersten Abschnitt einführt, in diesen Abschnitten im Gegenstrom zu dem organischen Lösungsmittel eine wäßrige Ammoniumcarbonatlösung im Kreislauf führt, indem man sie in den ersten Abschnitt in einer solchen Menge einführt, daß sie 50 bis 80% der für die Neutralisation der sauren Organophosphorverbindung und für die Umwandlung des in dem organischen Lösungsmittel vorhandenen Urans in Ammoniumuranyltricarbonat stöchiometrisch erforderlichen Menge entspricht, und daß der in dem ersten Abschnitt im Kreislauf geführten Ammoniumcarbonatlösung Ammoniak in Form von Gas oder einer wäßrigen Lösung zugesetzt wird, um den pH-Wert des ersten Abschnitts bei einem Wert zwischen 8 und 9,5, vorzugsweise zwischen 8 und 8,5, zu halten.

Claims

45 1. Process for the recovery of uranium (VI) present in a phosphoric acid solution by contacting said solution with an organic solvent adapted to extract uranium, characterized in that said organic solvent comprises a system of extracting-agents respectively comprising:

a neutral phosphine oxide of the formula:



in which R^1 , R^2 , and R^3 , which are the same or different, represent alkyl, aryl or alkoxyalkyl groups, and an organophosphoric acid compound of the formula:



in which R⁴ and R⁵, which are the same or different, each represents a linear or branched alkoxyalkyl radical comprising at least one ether-oxide link, or an aryloxyalkyl radical.

2. Process according to Calim 1, characterized in that the organophosphoric acid compound corresponds to the formula:

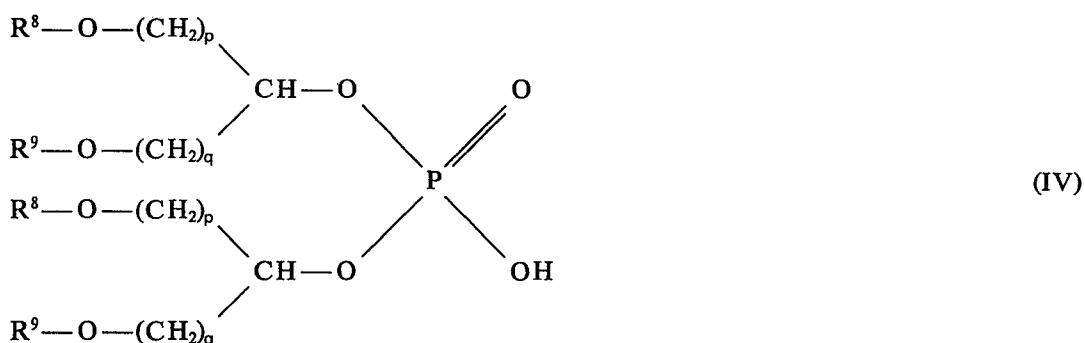


in which R⁶ and R⁷, which are the same or different, are alkyl or aryl radicals, and n and n' which may be the same or different, are each 2 or 3.

3. Process according to Claim 2 characterized in that n and n' are equal to 2, and in that R⁶ and R⁷ are alkyl radicals having at least 8 carbon atoms.

4. Process according to Claim 2, characterized in that n and n' are equal to 2 and R⁶ and R⁷ each represents an ethyl-2-hexyl radical.

5. Process according to Claim 1 characterized in that the organophosphoric acid compound corresponds to the formula:



in which R⁸ and R⁹, which are the same or different, represents alkyl or aryl radicals, and p and q, which are the same or different, are each 1 or 2.

6. Process according to Claim 5, characterized in that p and q are equal to 1, and R⁸ and R⁹ are alkyl radicals having at least 4 carbon atoms.

7. Process according to Claim 1, characterized in that p and q are equal to 1, and the radicals R⁸ and R⁹ represent butyl radicals.

8. Process according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that at least one of the radicals R^1 , R^2 and R^3 in the neutral phosphine oxide is an alkoxyalkyl radical.

9. Process according to Claim 8, characterized in that the neutral phosphine oxide is di-n-hexyloctoxymethylphosphine oxide.

10. Process according to any one of Claims 1 to 7 characterized in that the neutral phosphine oxide is tri-n-octylphosphine oxide.

11. Process according to any one of Claims 1 to 10, characterized in that the molar ratio of organophosphoric acid compound to neutral phosphine oxide is from 1 to 9, and preferably from 2 to 4.

12. Process according to any one of Claims 3, 4, 6, and 7, characterized in that it comprises a re-extraction step for the uranium extracted into the said organic solvent, said re-extraction step being carried out in a re-extraction apparatus comprising at least two stages, and comprises introducing said solvent containing uranium into the first stage and circulating it through said stages, in countercurrent to an aqueous solution of ammonium carbonate, which is introduced into the last stage in a quantity such that it represents 50 to 80% of the quantity stoichiometrically necessary to neutralise the organophosphoric acid compound and to convert the uranium present in the organic solvent into ammonium uranyl tricarbonate, and adding ammonia in the form of gas or an aqueous solution to the solution of ammonium carbonate circulating in the first stage to maintain the pH of said first stage at a value between 8 and 9.5, preferably between 8 and 8.5.

FIG.1

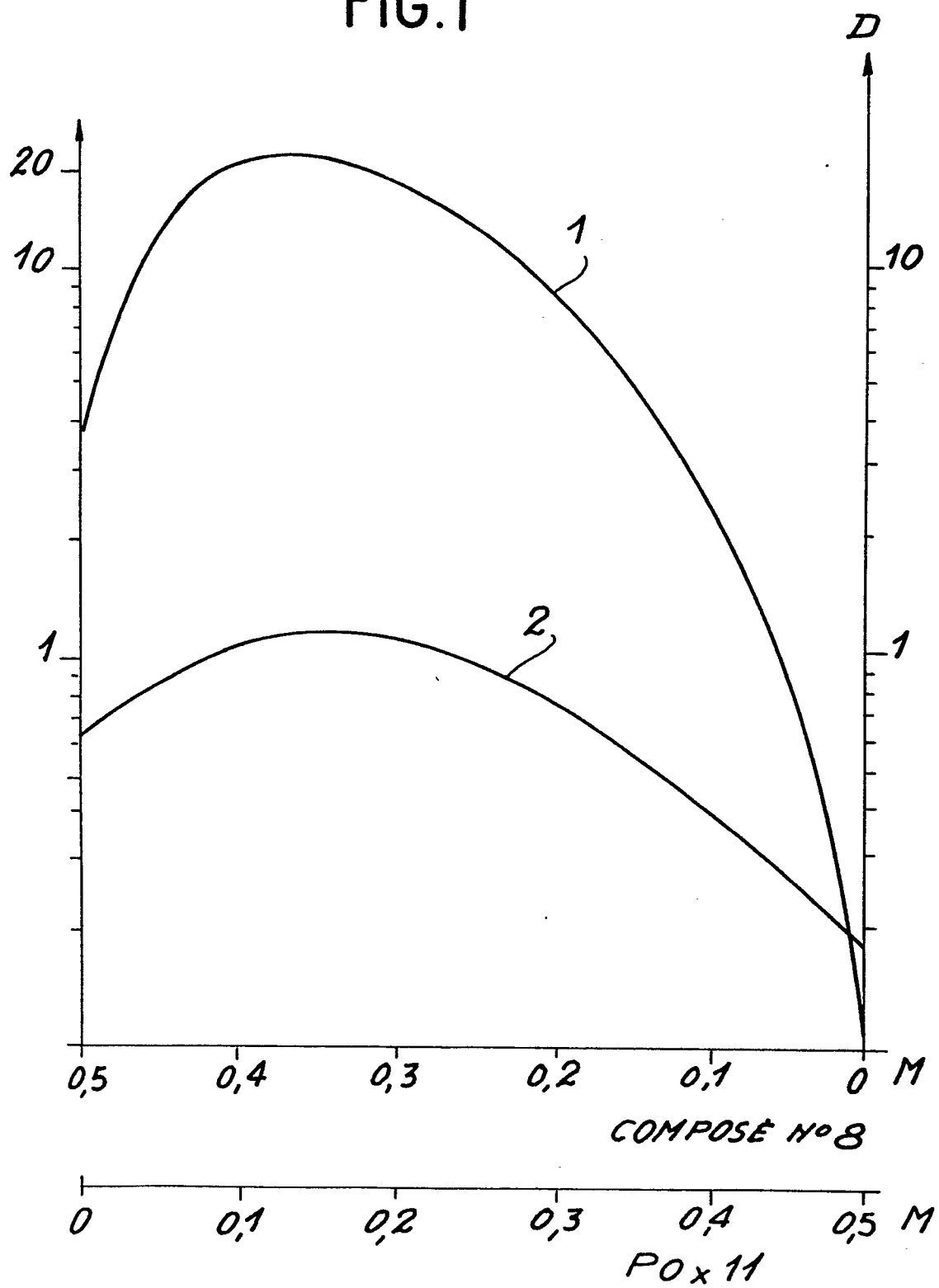


FIG. 2

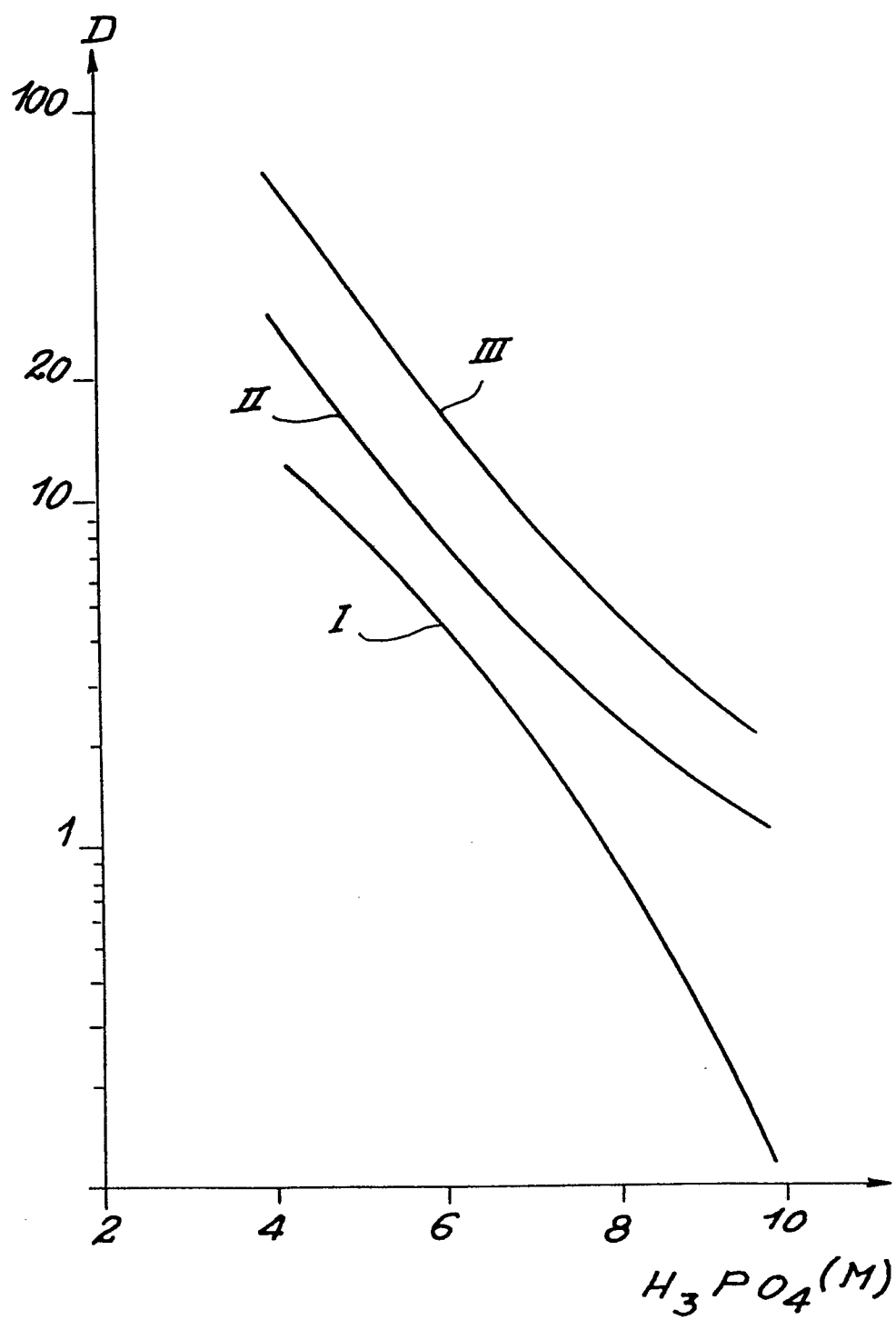


FIG. 3

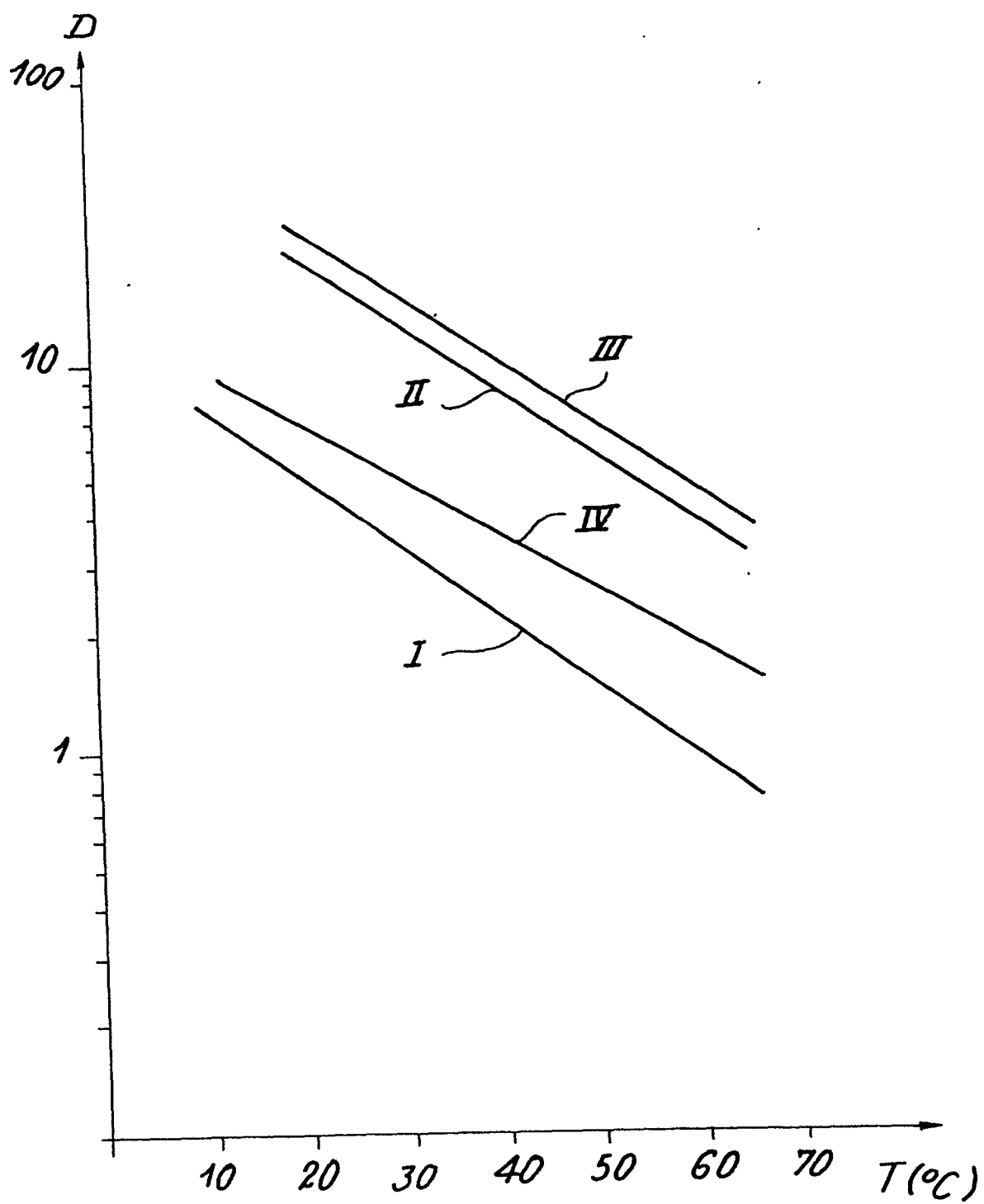


FIG. 4

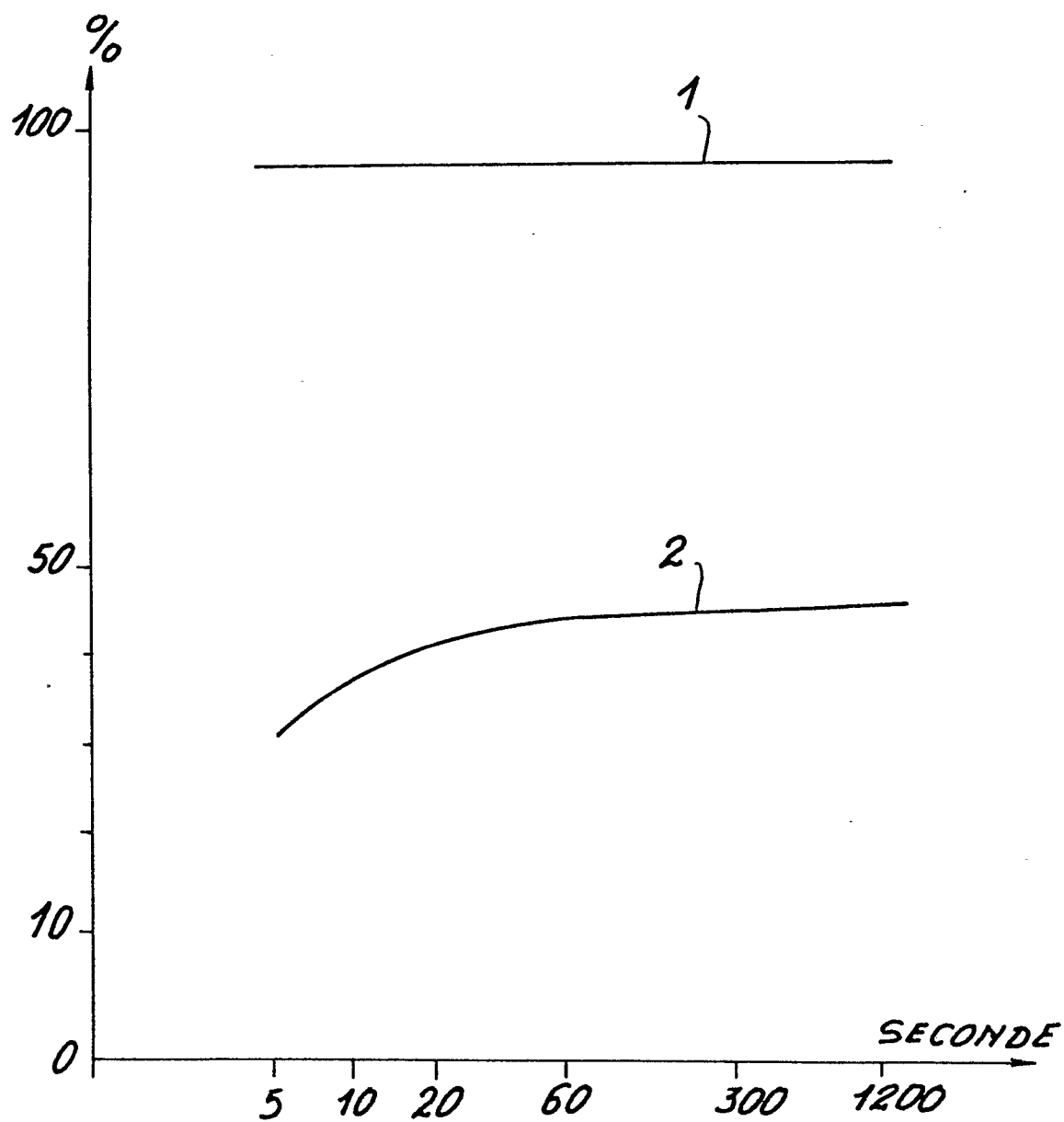


FIG. 5

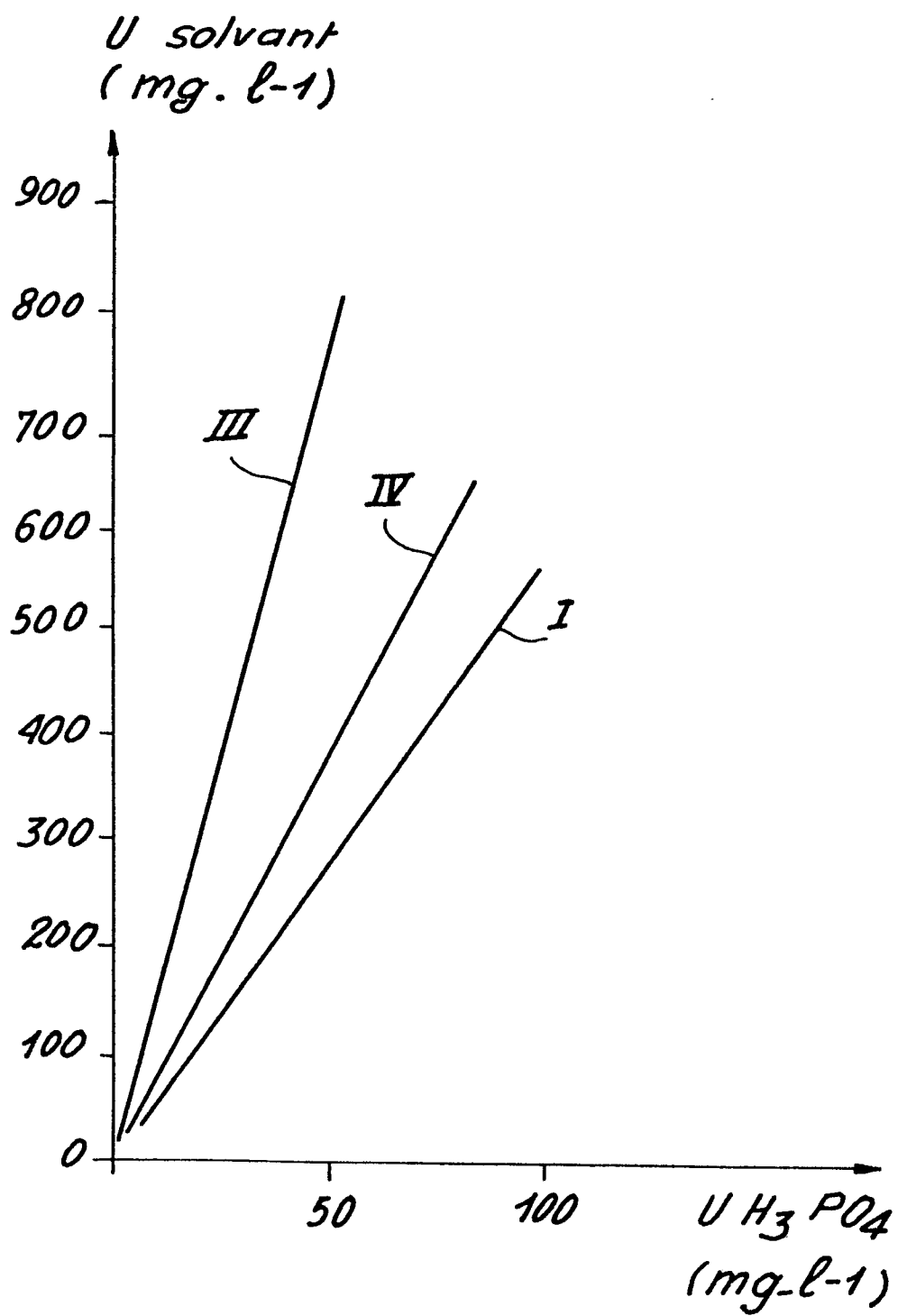
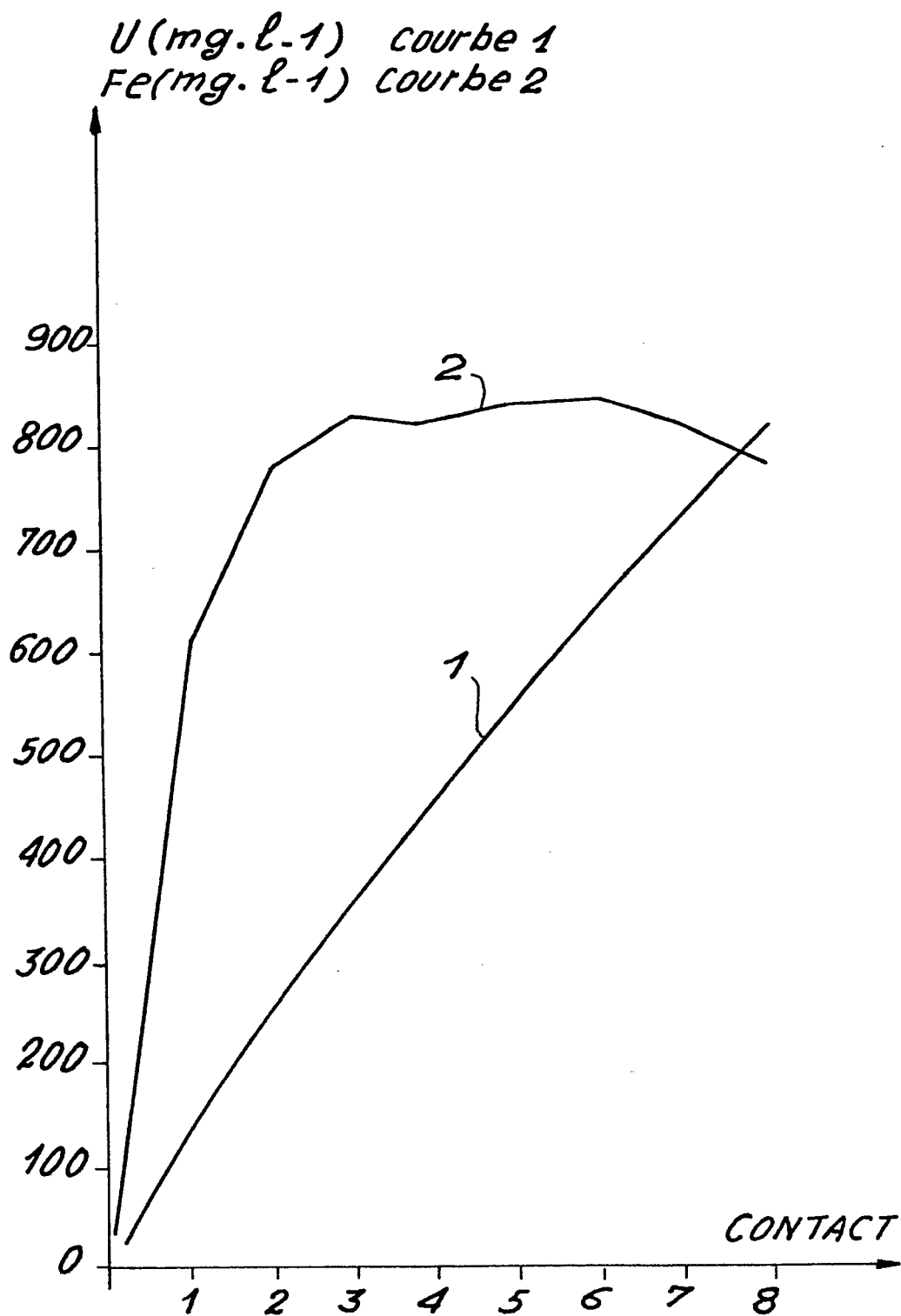


FIG. 6



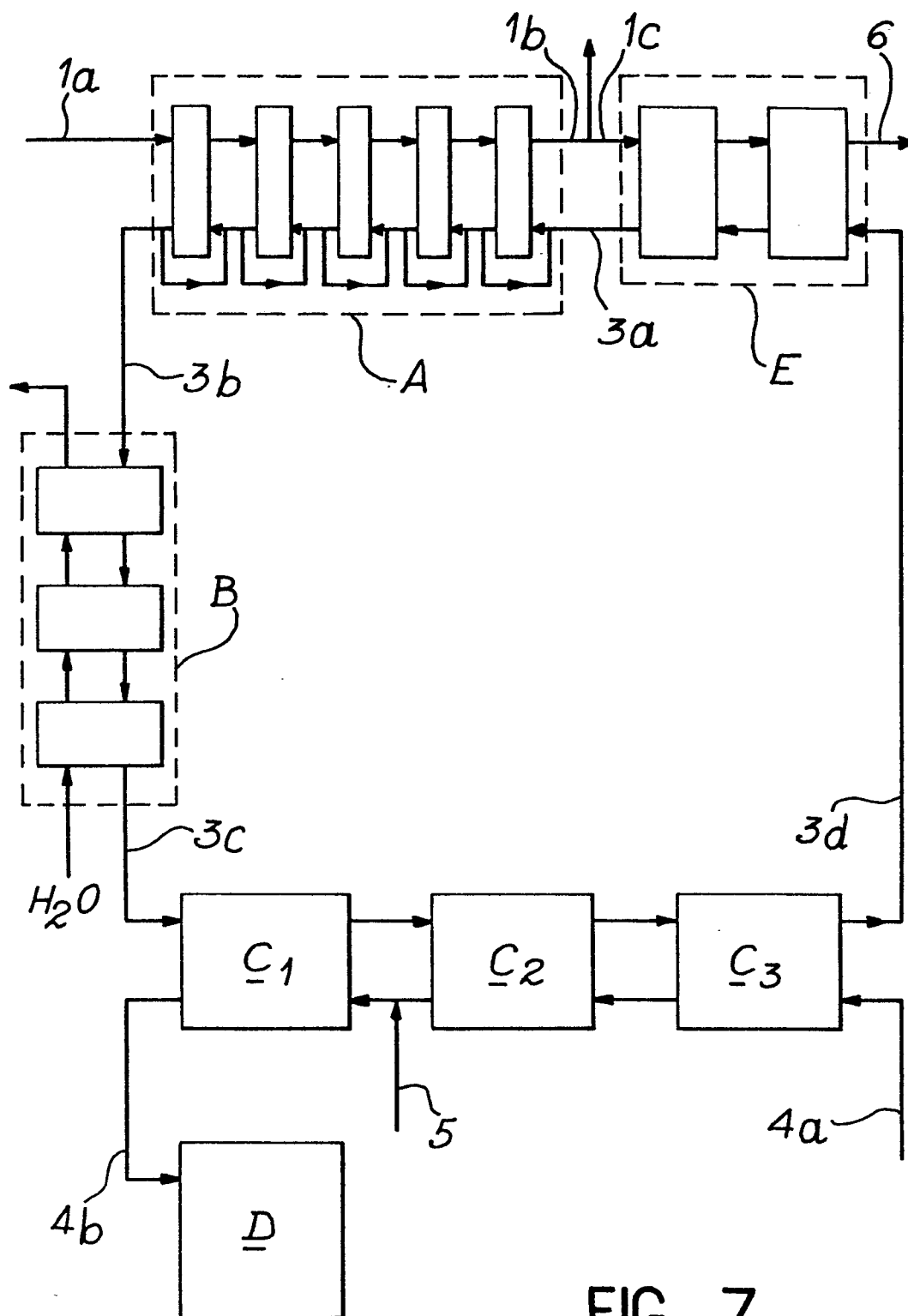


FIG. 7