

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: 83401389.8

⑤① Int. Cl.³: **B 01 D 1/02**
B 01 D 1/00

⑳ Date de dépôt: 06.07.83

③① Priorité: 16.07.82 FR 8212450

④③ Date de publication de la demande:
 01.02.84 Bulletin 84/5

⑧④ Etats contractants désignés:
 AT BE CH DE GB IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **Association dite: INSTITUT MONDIAL DU PHOSPHATE**
 Boulevard de la Grande Ceinture Route d'El Jadida
 Casablanca(MA)

⑦② Inventeur: **Blazy, Pierre**
 18 Place Carrière
 F-54000 Nancy(FR)

⑦② Inventeur: **Jdid, El-Aid**
 6 Allée Roermond
 F-54500 Vandoeuvre(FR)

⑦④ Mandataire: **Ores, Irène et al,**
CABINET ORES 6, Avenue de Messine
 F-75008 - Paris(FR)

⑤④ Perfectionnements apportés aux procédés de séparation de métaux contenus dans des milieux hyperacides, par flottation ionique.

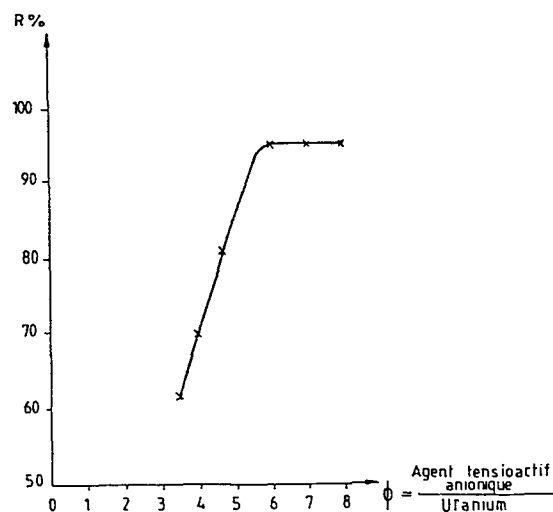
⑤⑦ Procédé de séparation de métaux contenus à de faibles concentrations dans un milieu hyperacide.

Selon ce procédé, on ajoute à une solution d'un acide concentré contenant un métal à récupérer présent à faible concentration, une solution d'un agent tensio-actif anionique en quantité telle que le rapport

$$\frac{\text{Concentration de l'agent tensio-actif}}{\text{Concentration en métal}} = \phi$$

soit de préférence compris entre 3,5 et 8, provoquant ainsi la formation d'un coprécipité ion métal-anion tensio-actif; on forme dans la solution d'acide concentré une fine dispersion de bulles d'air sur lesquelles s'adsorbe le coprécipité qui est recueilli dans les mousses à la surface de la solution.

Application à la récupération de métaux rares (U, Zr, Y) ou à la séparation de métaux de transition (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ou d'autres métaux (Cd, As, Sn, Sb, Th), terres rares, présents en tant qu'impuretés dans des milieux hyperacides.



La présente invention est relative à un procédé qui vise à la séparation de différents métaux des milieux hyperacides dans lesquels ils sont contenus et à leur récupération éventuelle en vue de leur valorisation, un tel procédé utilisant le principe de la flottation ionique et s'appliquant plus particulièrement aux milieux acides concentrés et notamment à l'acide phosphorique industriel de voie humide.

De nombreuses publications décrivent différents procédés d'extraction de l'Uranium par solvants, à partir de l'acide phosphorique de voie humide. Un article intitulé "The recovery of Uranium from Wet-process phosphoric acid" dans les n° 111 et 112 - 1981 de "PHOSPHORUS AND POTASSIUM" fait la synthèse de ces publications. Les procédés d'extraction par solvants proposés nécessitent plusieurs cycles d'extraction et de réextraction, les installations sont complexes, les prix de revient élevés. En ce qui concerne les solvants d'extraction, bien qu'il soit peu coûteux, l'OPPA (acide octylpyrophosphorique) ne convient pas en raison de son instabilité relative (compte tenu de la méthode de réextraction), le TOPO (oxyde de trioctylphosphine) et le D₂EHPA (acide de (2-éthylhexyl)phosphorique) sont chers et nécessitent une mise en oeuvre complexe et l'OPAP (mélange d'acides mono- et di-octylphénylphosphoriques rend les opérations de réextraction difficiles. C'est la raison pour laquelle les Chercheurs ont visé à mettre au point d'autres techniques de récupération de l'Uranium : il s'est avéré que la technique de flottation ionique est susceptible de présenter un intérêt économique certain par rapport aux procédés d'extraction par solvants, en raison de sa simplicité de mise en oeuvre.

Il a été proposé par un certain nombre d'Auteurs d'extraire des ions de différents métaux à partir de solutions aqueuses diluées, par flottation ionique, le pionnier dans ce domaine ayant été le Professeur F. SEBBA (cf. sous

ce nom : "Organic Ion Flotation" NATURE, Nov. 26, 1960, Vol. 188, p. 732-737 ; "Ion Flotation" Elsevier, New York 1962 ; "Ion Flotation as a technique for studying complexes in aqueous solution"; Résumés des conférences de la 7ème
5 Conférence Internationale sur la chimie de la coordination ; Stockholm & Uppsala, Suède, 1962 ; Brevets Allemands 1 175 622 et 1 228 571 et "Concentration by Ion Flotation", NATURE, Oct. 3, 1965, Vol. 184, p. 1062-1063). R. RABRENOVIC /RUDY 18 p. 138 (1970)] a proposé d'extraire l'uranium
10 d'une solution aqueuse diluée naturelle d'uranium obtenue par lixiviation de minerais d'uranium pauvres, par de l'acide sulfurique, l'uranium étant présent dans la solution sous la forme de l'anion complexe uranyl-sulfate, en soumettant cette solution à une flottation ionique à
15 l'aide d'un échangeur d'ions, tel que la TOA (trioctylamine) ou la T₂OA (triisooctylamine) jouant le rôle d'activateur, dilué par de l'éthanol ou du méthanol (agent tensio-actif non ionique) et associé à un collecteur cationique puis dans le groupe des amines d'acides gras
20 et leurs sels, notamment leurs acétates, à un pH compris entre 1,0 et 2,3. K. SHAKIR (J. of Appl. Chem. Biotech. 21-1973) a mis l'accent sur l'importance du choix du pH du collecteur et du milieu, ainsi que des concentrations en ions uranyle, collecteur et sulfate pour la récupération de l'uranium par flottation ionique, et a décrit
25 des récupérations d'uranium optimales en utilisant des collecteurs cationiques en solution dans l'éthanol et un pH de départ supérieur à 2, pour la flottation d'uranium à partir de solutions sulfuriques aqueuses diluées.
30 C. JACOBELLI-TURI, S. TERENCEZI et M. PALMERA (I & EC PROCESS DESIGN AND DEVELOPMENT, Vol. 6, n° 2, Avril 1967, p. 163-165) ont décrit la séparation de l'uranium du thorium en milieu acide chlorhydrique concentré 8N à l'aide d'un agent tensio-actif cationique, le chlorure de benzethonium, la mousse étant formée par barbotage d'azote sous
35 pression réduite, en choisissant une concentration de

250 mg de l'agent tensio-actif pour 100 ml de solution.

Les Travaux publiés font apparaitre que la flottation ionique n'a pas été appliquée aux milieux acide phosphorique concentrés.

- 5 D'autres travaux ont été réalisés dans l'Art antérieur pour récupérer d'autres métaux que l'Uranium à partir de milieux aqueux, en utilisant la technique de la flottation ionique. Toutefois, ces travaux s'appliquent essentiellement à la flottation ionique de milieux aqueux dilués. C'est ainsi que T. TAKAHASHI,
- 10 I. MATSUOKA et J. SHIMOIZAKA [Technology Reports, Tohoku Univ. vol. 36, n° 2 (1971)] ont décrit l'élimination de 90 % du cadmium contenu dans les eaux résiduaires provenant d'exploitations minières, notamment de mines de fer, par flottation au moyen d'un alkyl-xanthate et notamment
- 15 d'un éthylbutyl-ou amyl-xanthate présent à raison respectivement de 10, 1,5 et 1 équivalent par ion cadmium pour une concentration en ions cadmium de 1 mg/litre dans la solution, provoquant ainsi la précipitation de xanthate de cadmium, même dans le cas où ces eaux contiennent également
- 20 des ions Fe^{2+} et des ions Zn^{2+} . Dans le cas où elles contiennent des ions cuivre, ceux-ci sont précipités préalablement à la précipitation des ions Cd, au moyen d'alkyl-xanthates inférieurs tels que méthyl- ou éthylxanthate. Ces Auteurs mentionnent que l'utilisation de la technique
- 25 de précipitation par les alkylxanthates permet de récupérer d'autres métaux présents à de très faibles concentrations dans des eaux résiduaires, tels que Au^+ , Ag^+ , Hg^+ et Hg^{2+} . K. KOBAYASHI [Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 48 (6), p. 1745-1749 (1975)] décrit, pour
- 30 sa part, la flottation ionique d'ions Cd^{2+} présents dans des solutions nitriques aqueuses diluées, en présence de bentonite, à l'aide d'agents tensio-actifs aussi bien anioniques que cationiques, à pH fortement alcalin de l'ordre de 11,2-11,3. T. GENDOLLA et W.A. CHAREWICZ [SEPARATION
- 35 SCIENCE AND TECHNOLOGY, 14 (7) p. 659-662, 1979] utilisent pour la flottation sélective d'anions complexes

4

Zn(CN)₄²⁻, Cd(CN)₄²⁻ et Hg(CN)₄²⁻ présents à des concentrations très faibles dans des solutions aqueuses, un agent tensio-actif constitué par un sel d'ammonium quaternaire fortement basique, à savoir l'iodure d'hexadécyltriméthylammonium qui joue le rôle d'un échangeur d'ions soluble .

Les travaux cités plus haut font apparaitre que les techniques de flottation ionique qui y sont décrites n'abordent pas le problème posé par la flottation ionique de métaux contenus dans des milieux acides concentrés et n'abordent pas, de façon plus spécifique, le problème posé par la flottation ionique appliquée à des milieux acide phosphorique concentrés et plus particulièrement à l'acide phosphorique concentré industriel de voie humide. Or, les agents de flottation ionique décrits dans la littérature citée ne conviennent pas pour résoudre les problèmes posés par la séparation de métaux rares (comme l'Uranium, le Zirconium, l'Yttrium par exemple) ou de métaux polluants (comme le Cadmium par exemple) contenus dans l'acide phosphorique de voie humide fabriqué à partir de minerais de phosphates contenant des quantités plus ou moins appréciables de tels métaux ; en outre, ils ne sont généralement efficaces qu'en milieu aqueux dilué et qu'à condition d'ajuster le pH du milieu pour l'adapter à leurs conditions de fonctionnement.

La présente invention a en conséquence pour but de pourvoir à un procédé de séparation de différents métaux contenus dans des milieux hyperacides, par flottation ionique, qui s'applique tout particulièrement à la récupération de métaux à partir de milieux acides concentrés, qui est réalisé au pH du milieu acide, sans nécessiter d'ajustement, et qui permet d'atteindre des rendements de récupération presque quantitatifs.

La présente invention a pour objet un procédé de séparation presque quantitative de métaux présents à de très faibles concentrations dans un

milieu acide, par flottation à l'aide d'un agent tensio-actif qui joue le rôle de collecteur, lequel procédé est caractérisé en ce que l'on ajoute à une solution d'un acide concentré contenant un métal à récupérer présent
5 à faible concentration, une solution d'un agent tensio-actif anionique en quantité telle que le rapport

$$\frac{\text{concentration de l'agent tensio-actif}}{\text{concentration en métal}} = \phi$$

soit égal ou supérieur à 3,5 et soit de préférence compris
10 entre 3,5 et 6, pour provoquer la formation d'un coprécipité, ou d'un complexe ion métal-anion tensio-actif, en ce qu'on provoque, par tous moyens appropriés, la formation dans la solution d'acide concentré d'une fine dispersion de bulles d'air sur lesquelles s'adsorbe le
15 coprécipité qui est remonté à la surface de la solution par le mouvement ascendant desdites bulles d'air, surface où il est recueilli dans les mousses et récupéré.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à la présente invention, l'agent tensio-actif
20 mis en oeuvre est de préférence un collecteur anionique possédant au moins une partie polaire et au moins une chaîne hydrocarbonée de longueur supérieure à C₆, et stables dans les milieux hyperacides, pris notamment parmi les sulfhydryles et les composés organo-phosphorés.

25 Selon une disposition avantageuse de ce mode de réalisation, l'agent tensio-actif anionique de type sulfhydryle mis en oeuvre est le diéthylldithiophosphate ou un autre dialkyldithiophosphate dans lequel les groupes alkyle sont des alkyles inférieurs.

30 Selon une autre disposition avantageuse de ce mode de réalisation, l'agent tensio-actif anionique mis en oeuvre présente à la fois des propriétés hydrophobes et des propriétés chélatantes et comporte au moins une chaîne hydrocarbonée qui lui confère un caractère hydro-
35 phobe et au moins une partie polaire qui lui confère un caractère de chélatant, un tel agent tensio-actif présen-

tant à la fois des propriétés hydrophobes et chélatantes étant un composé dialkyldiphosphonique approprié.

5 Selon un mode de réalisation préféré du procédé conforme à la présente invention, la réaction de flottation ionique est réalisée au pH du milieu hyperacide à partir duquel le métal recherché est récupéré, sans requérir un ajustement spécifique du pH du milieu.

10 Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé conforme à la présente invention, les bulles d'air finement dispersées dans le milieu hyperacide sur lesquelles s'adsorbe le coprécipité métal-agent tensio-actif formé par l'introduction de l'agent tensio-actif anionique dans le milieu, sont obtenues par tous moyens appropriés tels qu'agitation, fond poreux, pressurisa-
15 tion suivie d'un dégazage, notamment.

20 Selon encore un autre mode de réalisation avantageux du procédé conforme à la présente invention, la précipitation du métal par l'agent tensio-actif anionique approprié a lieu à une température comprise entre la température ambiante et 80°C.

25 Selon encore un autre mode de réalisation avantageux du procédé conforme à la présente invention appliqué à la récupération de l'uranium à partir d'acide phosphorique concentré de voie humide, l'uranium à l'état VI présent dans l'acide phosphorique est préalablement réduit à l'état IV au moyen d'un agent réducteur approprié, tel que la poudre de fer en particulier, avant d'être mis en présence de l'agent tensio-actif anionique avec lequel il est appelé à former un coprécipité.

30 Le procédé qui fait l'objet de la présente invention s'applique avec avantage à la séparation de différents métaux à partir de solutions d'acides concentrés, et notamment à la séparation de métaux rares tels que l'uranium, le zirconium, l'Yttrium, entre autres, à la
35 séparation des métaux de transition (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et à la séparation d'autres métaux tels

que Cd, As, Sn, Sb, Th, terres rares, etc...

La présente invention vise plus particulièrement les procédés de séparation de différents métaux contenus à de faibles concentrations dans des milieux hyperacides, par flottation ionique, conformes aux dispositions qui précèdent, ainsi que les moyens pour la mise en oeuvre de ces procédés et les lignes de fabrication d'acides concentrés dans lesquels lesdits procédés de séparation de métaux sont inclus.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention.

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples de mise en oeuvre, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 - RECUPERATION D'URANIUM CONTENU DANS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DE VOIE HUMIDE

Dans un volume de 700 cm³ d'acide phosphorique concentré industriel de voie humide, on introduit 2,16 g de poudre de fer et on agite pendant 30 minutes pour réduire tout l'Uranium de l'état VI à l'état IV. On filtre la solution pour éliminer le fer qui n'est pas passé en solution et on y introduit une solution d'un agent tensio-actif anionique convenable tel qu'un composé dialkylldiphosphonique approprié, de telle sorte que le rapport :

$$\frac{\text{Concentration de l'agent tensio-actif}}{\text{Concentration en Uranium}} = \phi$$

soit égal à 6. On agite pendant 10 minutes pour précipiter l'Uranium IV. Ensuite on met la solution contenant le

coprécipité uranium-agent tensio-actif dans une cellule de flottation en verre (hauteur 27 cm, diamètre 6,5 cm) munie d'un fond fritté de porosité n° 4 et on ouvre l'arrivée du gaz (azote). Au bout de 5 minutes de flottation, on obtient les résultats métallurgiques suivants :

- | | | |
|----|--|--------------|
| 5 | - Teneur en Uranium de l'acide phosphorique de départ | 120 mg/litre |
| | - Teneur en Uranium de l'acide phosphorique après flottation | < 5 mg/litre |
| 10 | - Teneur en Uranium du précipité flotté | 7,26 % |
| | - Récupération métal | 95,83 % |

EXEMPLE 2 - RECUPERATION D'URANIUM CONTENU DANS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONCENTRE DE VOIE HUMIDE

On procède de la même manière que dans l'Exemple 1 mais on ajoute la solution de l'agent tensio-actif anionique telqu'un composé dialkyldiphosphonique approprié en 2 fois. Φ reste égal à 6. A chaque fois le temps de précipitation de l'Uranium IV est de 10 minutes et le temps de flottation est de 5 minutes. Les résultats métallurgiques sont les suivants :

- | | | |
|----|--|--------------|
| 20 | - Teneur en Uranium de l'acide phosphorique de départ | 120 mg/litre |
| | - Teneur en Uranium de l'acide phosphorique après flottation | < 5 mg/litre |
| | - Teneur en Uranium du précipité flotté | 7,61 % |
| 25 | - Récupération métal | 95,83 % |

EXEMPLE 3 - RECUPERATION D'URANIUM CONTENU DANS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE CONCENTRE DE VOIE HUMIDE

On procède toujours de la même manière que dans l'Exemple 1, mais on fait varier le rapport Φ . Les résultats métallurgiques sont réunis dans le Tableau I ci-dessous :

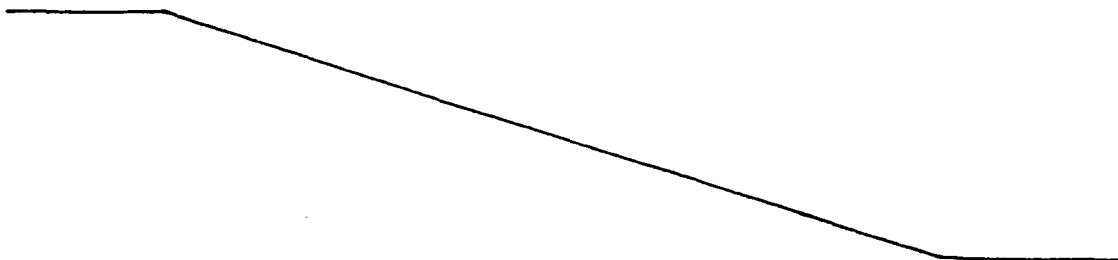


TABLEAU I

Teneur en Uranium	ϕ				
	3,5	4	4,7	6	7
5 . de l'acide phosphorique de départ (mg/litre)	117	121	117	119	117
10 . de l'acide phosphorique après flottation (mg/litre)	43	35	20	< 5	< 5
15 . du précipité flotté (%)	7,67	7,52	7,57	7,06	6,52
Récupération métal (%)	63,25	71,07	82,91	95,80	95,73

Le graphique annexé représente la courbe de la variation de la récupération en fonction de ϕ , dans l'acide phosphorique industriel.

EXEMPLE 4 - RECUPERATION D'URANIUM CONTENU DANS DE
L'ACIDE PHOSPHORIQUE DE VOIE HUMIDE

On procède de la même manière que dans l'Exemple 1 mais on prend $\phi = 4$ et 4,5 et on fait varier la température. L'acide phosphorique industriel est alors chauffé à la température requise, $\theta = 35^{\circ}\text{C}$; 45°C et 60°C . On opère dans une cellule de flottation de 30 cm de hauteur et de 4 cm de diamètre. Les résultats métallurgiques sont réunis dans le Tableau II ci-dessous :

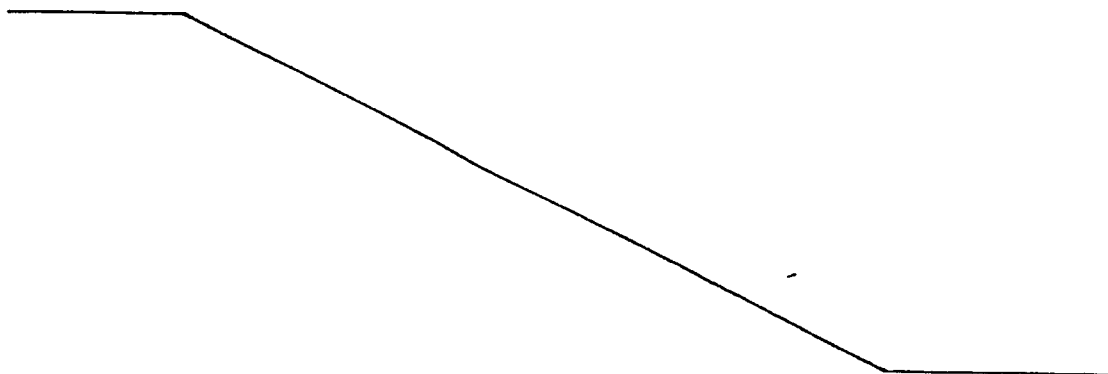


TABLEAU II

Teneur en Uranium	$\Phi = 4$			$\Phi = 4,5$	
	$\Theta=20^{\circ}\text{C}$	$\Theta=45^{\circ}\text{C}$	$\Theta=60^{\circ}\text{C}$	$\Theta=20^{\circ}\text{C}$	$\Theta=35^{\circ}\text{C}$
5					
• de l'acide phosphorique de départ (mg/litre)	121	119	119	117	119
• de l'acide phosphorique après flottation (mg/litre)	35	23	26	20	10
10					
• du précipité flotté (%)	7,52	9,56	9,70	7,57	10,27
Récupération métal (%)	71,07	80,67	78,15	82,91	91,60

15 EXEMPLE 5 - ELIMINATION DU CADMIUM CONTENU EN TANT
QU'IMPURETE POLLUANTE DANS DE L'ACIDE PHOS-
PHORIQUE

On prépare des solutions d'acide phosphorique à des concentrations de 1, 2, 3,7 et 5,5 M. La concentration de chaque solution en Cd^{2+} (introduit sous forme de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) est de $5 \cdot 10^{-4}$ M. On ajoute ensuite un agent tensio-actif de flottation approprié, tel que le diéthylldithiophosphate, dans la solution d'acide phosphorique, à une concentration de 4 fois celle du cadmium, soit $2 \cdot 10^{-3}$ M. On agite pendant 20 minutes. On constate lors du conditionnement que le coprécipité "diéthylldithiophosphate-cadmium" apparaît plus vite dans les milieux concentrés en acide. On transfère alors la solution dans la cellule de flottation (réalisée en verre de 30 cm de hauteur et 3,5 cm de diamètre et munie d'un fond fritté de porosité n° 4) et l'on y admet le gaz (azote). Après 10 minutes de flottation on obtient les résultats réunis dans le Tableau III ci-dessous :

TABLEAU III

	$\text{H}_3\text{PO}_4^- \text{ M}$	% de Cd éliminé
	1,0	20
5	2,0	63
	3,7	94
	5,5	95

Le % du Cadmium éliminé augmente quand la concentration en acide phosphorique croît, du fait que le cadmium est de moins en moins solvaté dans les milieux acides phosphoriques concentrés (N. BENLAKHDIM Thèse de Docteur de 3ème Cycle, Laboratoire de Chimie analytique et d'Electrochimie, Univ. Nancy I, Juillet 1981).

EXEMPLE 6

On procède de la même manière que dans l'Exemple 5 mais on fait varier la concentration du diéthylldithiophosphate utilisé comme agent de flottation anionique, pour une concentration en H_3PO_4 de 5,5 M. On définit le rapport ϕ tel que :

$$\phi = \frac{\text{Concentration en diéthylldithiophosphate}}{\text{Concentration en cadmium}}$$

Les résultats métallurgiques sont réunis dans le Tableau IV ci-après :

TABLEAU IV

	ϕ	% de Cd éliminé
	1	30
	2	71
	4	95

Remarque : l'acide phosphorique 5,5 M choisi correspond à l'acide phosphorique industriel à 30 % P_2O_5 .

EXEMPLE 7 - ELIMINATION DE L'ARSENIC CONTENU EN TANT QU'IMPURETE POLLUANTE DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE

On prépare des solutions d'acide phosphorique à des concentrations de 2,0, 3,7 et 5,5M. La concentration en As III de chaque solution est de $5 \cdot 10^{-4}$ M. On ajoute

ensuite un agent tensio-actif de flottation approprié, tel que le diéthylphosphate, dans la solution d'acide phosphorique, de telle manière que le rapport

$$\frac{\text{Concentration de l'agent tensio-actif}}{\text{Concentration en As III}} = \phi = 6$$

Au bout de 10 minutes de flottation avec, un débit d'air de 2 litres/heure, on obtient les résultats métallurgiques suivants qui sont réunis dans le Tableau V ci-dessous.

10	<u>TABLEAU V</u>	
	H_3PO_4 -M	Récupération % As
	2,0	0
	3,7	88
15	5,5	50

Il ressort de ce qui précède que le procédé de séparation de métaux contenus à de faibles concentrations dans des milieux hyperacides, par flottation anionique, conforme aux dispositions de la présente invention, permet de réaliser l'opération de flottation sur un acide concentré tel qu'il sort de sa ligne de fabrication, c'est-à-dire sans avoir à le diluer ni à le refroidir et sans avoir à modifier son pH, l'opération de flottation en elle-même étant réalisée en un temps très bref, de l'ordre de 5 à 10 minutes et son prix de revient étant relativement faible et sa mise en oeuvre très simple. De plus, la récupération du métal contenu dans le milieu hyperacide traité est presque quantitative puisqu'elle est de l'ordre de 95-96 %.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre, de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la matière sans s'écarter du

cadre, ni de la portée, de la présente invention, notamment la variante selon laquelle le procédé conforme à l'invention s'applique à tous les milieux acides concentrés (acide phosphorique, sulfurique, chlorhydrique,
5 nitrique) mais aussi aux milieux acides dilués.

REVENDEICATIONS

1°- Procédé de séparation de métaux contenus à de faibles concentrations dans un milieu hyperacide, par flottation à l'aide d'un agent tensio-actif qui joue le rôle de collecteur, lequel procédé est caractérisé en ce que l'on ajoute à une solution d'un acide concentré contenant un métal à récupérer présent à faible concentration, une solution d'un agent tensio-actif anionique en quantité telle que le rapport

$$\frac{\text{Concentration de l'agent tensio-actif}}{\text{Concentration en métal}} = \phi$$

soit égal ou supérieur à 3,5 et soit de préférence compris entre 3,5 et 8, pour provoquer la formation d'un copré-
cipité, ou d'un complexe, ion métal-anion tensio-actif, en ce qu'on provoque, par tous moyens appropriés, la formation dans la solution d'acide concentré d'une fine dispersion de bulles d'air sur lesquelles s'adsorbe le copré-
cipité, qui est remonté à la surface de la solution par le mouvement ascendant desdites bulles d'air, surface où il est recueilli dans les mousses et récupéré.

2°- Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif anionique mis en oeuvre est de préférence un collecteur anionique possédant au moins une partie polaire et au moins une chaîne hydrocarbonée de longueur supérieure à C₆, et stables dans les milieux hyperacides, pris notamment parmi les sulfhydryles et les composés organo-phosphorés.

3°- Procédé selon la Revendication 2, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif anionique de type sulfhydryle mis en oeuvre est le diéthylldithiophosphate ou un autre dialkyldithiophosphate dans lequel les groupes alkyle sont des alkyles inférieurs.

4°- Procédé selon la Revendication 2, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif anionique mis en oeuvre présente à la fois des propriétés hydrophobes et des propriétés chélatantes et comporte au moins une chaîne

hydrocarbonée qui lui confère un caractère hydrophobe et au moins une partie polaire qui lui confère un caractère de chélatant, un tel agent tensio-actif présentant à la fois des propriétés hydrophobes et chélatantes étant
5 un composé dialkyldiphosphonique approprié.

5°- Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction de flottation ionique est réalisée au pH du milieu hyperacide à partir duquel le métal recherché est récupéré, sans
10 requérir un ajustement spécifique du pH du milieu.

6°- Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les bulles d'air finement dispersées dans le milieu hyperacide sur lesquelles s'adsorbe le coprécipité métal-agent tensio-actif formé
15 par l'introduction de l'agent tensio-actif anionique dans le milieu, sont obtenues par tous moyens appropriés tels qu'agitation, fond poreux, pressurisation suivie d'un dégazage, notamment.

7°- Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la précipitation du métal par l'agent tensio-actif anionique approprié a lieu à une température comprise entre la température ambiante et 80°C.
20

8°- Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 7, appliqué à la récupération de l'uranium à partir d'acide phosphorique concentré de voie humide, caractérisé en ce que l'uranium à l'état VI présent dans l'acide phosphorique est préalablement réduit à l'état IV au moyen d'un agent réducteur approprié, tel que la poudre de fer en particulier, avant d'être mis en présence
25 de l'agent tensio-actif anionique avec lequel il est appelé à former un coprécipité.
30

9°- En tant que produit industriel nouveau, un complexe métal-agent tensio-actif anionique obtenu par flottation anionique en mettant en oeuvre le procédé selon
35 l'une quelconque des Revendications 1 à 8.

