

①②

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: **83402114.9**

⑤① Int. Cl.³: **C 22 B 60/02, C 22 B 59/00**

②② Date de dépôt: **28.10.83**

③① Priorité: **10.11.82 FR 8218910**

⑦① Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE DE BASE,**
25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR)

④③ Date de publication de la demande: **23.05.84**
Bulletin 84/21

⑦② Inventeur: **Fava, Jean, Résidence Compostelle**
Appartement 11D, F-33600 Pessac (FR)
Inventeur: **Lambert, André, Les Marines 15, rue de la**
Corvette, F-95380 Puiseux en France (FR)
Inventeur: **Tognet, Jean-Paul, 2, Allée du Mail,**
F-17000 La Rochelle (FR)

③④ Etats contractants désignés: **BE DE FR GB IT NL**

⑦④ Mandataire: **Dubruc, Philippe et al, RHONE-POULENC**
RECHERCHES Service Brevets Chimie et
Polymères 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie
Cedex (FR)

⑤④ **Procédé de récupération globale de l'uranium, de l'yttrium, du thorium et des terres rares contenus dans un minéral phosphate au cours de la préparation d'acide phosphorique par voie humide.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de récupération globale de l'uranium, de l'yttrium, du thorium et des terres rares contenus dans un minéral phosphaté au cours de la préparation d'acide phosphorique par voie humide.

Selon l'invention, lors de l'attaque acide du minéral, on introduit dans le milieu d'attaque des ions d'aluminium et/ou de fer.

EP 0 109 327 A1

PROCEDE DE RECUPERATION GLOBALE DE L'URANIUM, DE L'YTTRIUM
DU THORIUM ET DES TERRES RARES CONTENUS DANS UN MINERAL
PHOSPHATE AU COURS DE LA PREPARATION
D'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR VOIE HUMIDE

La présente invention concerne un procédé de récupération globale de l'uranium, de l'yttrium, du thorium et des terres rares contenus dans un minerai phosphaté au cours de la préparation d'acide phosphorique par voie humide.

On sait que les minerais phosphatés utilisés pour la fabrication de l'acide phosphorique contiennent des quantités non négligeables d'uranium, d'yttrium, de thorium et de terres rares. Pour ces minerais, dans le groupe thorium, terres rares et yttrium, l'yttrium représente en quantité environ la moitié de l'ensemble.

On sait par ailleurs que lors de l'attaque d'un minerai de phosphate par l'acide sulfurique la plus grande partie de l'uranium (95 % environ) est solubilisée dans l'acide phosphorique formé et des procédés bien connus permettent de récupérer cet élément notamment par extraction liquide-liquide ou par précipitation à partir de l'acide phosphorique d'un gypse secondaire contenant l'uranium.

Cependant, la plus grande partie des terres rares et de l'yttrium présents dans le minerai n'est pas solubilisée lors de l'attaque et co-précipite avec le gypse. La quantité de ces éléments qui passe en solution dépend de la nature du minerai et constitue généralement 5 à 20 % environ de la quantité totale présente dans le minerai. Pour récupérer ensuite ces éléments on est amené à traiter ce gypse par exemple par lavage à l'aide d'acide sulfurique.

La récupération de l'uranium d'une part et des autres éléments cités d'autre part nécessite donc deux traitements distincts l'un sur l'acide phosphorique, l'autre sur le gypse.

Le problème s'est donc posé d'un procédé permettant en une seule opération la récupération conjointe de l'ensemble de l'uranium et des autres éléments.

Ce problème a été résolu en partie. On connaît en effet un procédé (brevet britannique 793.801) dans lequel on augmente la solubilisation de l'yttrium et des terres rares au moment de l'attaque par addition de silice. On obtient ainsi une solution d'acide

phosphorique contenant de l'uranium et une partie de l'yttrium et des terres rares plus importante que celle obtenue dans les conditions d'attaque habituelles.

Cependant l'addition de silice présente plusieurs inconvénients.

Tout d'abord si la proportion de terres rares, et d'yttrium solubilisée à l'attaque augmente avec la quantité de silice ajoutée, on arrive cependant rapidement à un palier. C'est ainsi qu'il s'avère difficile de solubiliser à l'attaque plus de 40 % environ de la quantité totale des éléments en question.

Par ailleurs, l'addition de silice gêne la filtration de la bouillie d'attaque lors de la séparation du gypse et de l'acide phosphorique. Plus la quantité de silice augmente plus la vitesse de filtration diminue. Il s'agit d'un inconvénient très grave sur le plan industriel.

Enfin, la silice peut se révéler gênante dans les étapes ultérieures d'un procédé de fabrication d'acide phosphorique, notamment lors des extractions liquide-liquide.

L'objet de l'invention est d'améliorer encore la solubilisation des terres rares, et de l'yttrium à l'attaque sans nuire au déroulement ultérieur du procédé de fabrication de l'acide phosphorique.

Dans ce but, le procédé selon l'invention, de récupération globale de l'uranium, de l'yttrium, du thorium et des terres rares contenus dans un minerai phosphaté, au cours de la préparation d'acide phosphorique par voie humide, est caractérisé en ce que lors de l'attaque acide du minerai, on introduit dans le milieu d'attaque de l'aluminium et/ou du fer.

Le procédé de l'invention permet d'atteindre des pourcentages de solubilisation des éléments précités généralement supérieurs à ceux de la silice tout en gardant un temps de filtration inférieur.

D'autres caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre et d'exemples concrets mais non limitatifs de mise en oeuvre du procédé.

L'attaque du minerai phosphaté qui peut se faire plus particulièrement à l'acide sulfurique se déroule dans les conditions connues et habituelles de température et de concentration en acides.

L'aluminium ou le fer peuvent être introduits soit avec l'acide d'attaque soit dans la bouillie d'attaque. Ils peuvent encore être prémélangés au minerai de phosphate.

L'aluminium est ajouté sous la forme d'un sel de cet élément par exemple sous la forme d'un sulfate, d'un phosphate, d'une alumine ou de tout autre précurseur susceptible de libérer l'ion aluminium dans les conditions d'attaque. Il en est de même pour le fer qui peut notamment être ajouté sous forme de sulfate, d'oxyde, tel que l'oxyde ferrique.

On peut utiliser aussi des phosphates alumino-calciques contenant du fer tels que les phosphates de Thiès et les fines de Taïba. Ces phosphates apportent simultanément l'aluminium et le fer.

On a pu aussi constater qu'il était possible d'utiliser un mélange de silice et d'aluminium. On obtient alors un pourcentage de solubilisation de l'yttrium et des terres rares supérieur à celui obtenu par addition de silice seule avec un temps de filtration qui reste acceptable. Dans ce cas on peut utiliser une silice naturelle du type Kieselguhr, une silice globulaire, ou une silice précipitée. L'aluminium peut être utilisé sous les formes décrites précédemment.

Enfin, on peut aussi utiliser un mélange de silice et de fer ou de silice, de fer et d'aluminium.

Les quantités d'aluminium, de fer et de silice utilisées sont fonction du type de minerai traité, des conditions d'attaques que l'on désire observer et du type d'acide que l'on désire obtenir. A titre d'exemple, pour l'aluminium, on peut utiliser une quantité variant entre environ 0,8 et 1,5 % en poids exprimée en Al_2O_3 par rapport au minerai.

Toujours à titre d'exemple, on peut mentionner pour le fer une quantité comprise dans le domaine défini ci-dessus, la teneur en fer étant exprimé en Fe_2O_3 .

Après l'attaque on filtre la bouillie obtenue. On obtient un résidu ou du gypse primaire dans le cas d'une attaque sulfurique et une solution d'acide phosphorique. On appelle ici gypse la totalité du solide obtenu après cette filtration. La solution d'acide phosphorique comprend notamment l'uranium dans la quasi-totalité de la quantité présente dans le minerai de départ et une proportion

importante d'yttrium, de thorium et de terres rares.

La récupération de l'ensemble de ces éléments peut se faire de la manière décrite dans la demande de brevet européen 26132. Dans ce cas, l'acide est mis en contact avec une phase organique comprenant un acide di(alkylphényl)phosphorique, dissous dans un solvant organique inerte et en présence d'un oxyde de trialkylphosphine. Après séparation des phases la phase organique est réextraite au moyen d'une solution contenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphorique.

EXEMPLE 1

On part d'un minerai de phosphate Kouribga de composition suivante : 31,07 % en P_2O_5 ; 344 ppm en yttrium ; 140 ppm en uranium ; CeO_2 : 42 ppm ; $LaCO_3$: 132 ppm ; Tb_4O_7 : 9 ppm ; Yb_2O_3 : 21 ppm.

On réalise l'attaque de ce minerai à l'acide sulfurique sans aucun additif, puis dans une autre série d'essais en présence de silice précipitée en quantité variable et dans une troisième série d'essais en présence de sulfate d'aluminium et d'un mélange de sulfate d'aluminium et de silice en quantité variable.

On indique dans le tableau 1 les résultats obtenus dans le cas de l'yttrium et dans le tableau 2 les pourcentages de solubilisation pour différents éléments.

La quantité d'aluminium est calculée en Al_2O_3 .

On notera que pour ces exemples et le suivant les temps de filtration donnés ont été obtenus par mesure du temps de filtration sur buchner de la bouillie d'attaque et du temps de filtration du gâteau après addition d'une quantité d'eau de lavage représentative de la quantité d'eau de lavage utilisée industriellement. La somme de ces deux temps pour chaque essai correspond au temps indiqué dans le tableau 1.

On constate que selon le procédé de l'invention on augmente nettement le pourcentage récupéré de terres rares et d'yttrium et en particulier d'éléments yttriques comme Tb et Yb.

De plus conjointement à cette augmentation on obtient des temps de filtration bien meilleurs que lors de l'emploi de la silice. Ceci est un avantage particulièrement important au plan

industriel puisque la productivité d'attaque est fonction du temps de filtration.

EXEMPLE 2

On attaque le même minéral que dans l'exemple précédent mais cette fois en présence de sulfate ferrique.

Pour une quantité de fer calculée en Fe_2O_3 de 0,8 % en poids par rapport au minéral on solubilise 40 % de la quantité d' Y_2O_3 présent dans le minéral et le temps de filtration est de 109 s.

TABLEAU 1

:	:	:	:	:
:	:	Quantité	Pourcentage	Temps de filtration
:	:	% en poids	de Y_2O_3 solubi-	de la bouillie
:	Additif	par rapport	lisé par rapport	d'attaque en
:	:	au minéral	à la quantité	seconde
:	:	:	totale contenue	:
:	:	:	dans le minéral	:
:	:	:	:	:
:	Sans additif	0	18	60
:	:	:	:	:
:	:	0,5	32	85
:	:	1	36	157
:	Silice	3	37	254
:	:	6	41	337
:	:	:	:	:
:	:	0,8	50	80
:	Aluminium	1,5	56	104
:	:	:	:	:
:	Aluminium	0,8	:	:
:	+	:	46	183
:	Silice	1	:	:
:	:	:	:	:

TABLEAU 2

Taux de solubilisation de divers éléments
 Pourcentage solubilisé par rapport à la quantité
 totale contenue dans le minéral

:	Additif:	Sans	:	6 %	:	1,5 %	:
:	:	Additif	:	de silice:	:	d'Aluminium:	:
:	Eléments	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:
:	Y_2O_3	:	18	:	41	:	56
:	:	:	:	:	:	:	:
:	CeO_2	:	5	:	5	:	53
:	:	:	:	:	:	:	:
:	La_2O_3	:	20	:	14	:	32
:	:	:	:	:	:	:	:
:	Tb_4O_7	:	51	:	54	:	73
:	:	:	:	:	:	:	:
:	Yb_2O_3	:	45	:	60	:	67
:	:	:	:	:	:	:	:
:	U_3O_8	:	96	:	97	:	96
:	:	:	:	:	:	:	:

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de récupération globale de l'uranium, de l'yttrium, du thorium et des terres rares contenus dans un minerai phosphaté au cours de la préparation d'acide phosphorique par voie humide, caractérisé en ce que lors de l'attaque acide du minerai on introduit dans le milieu d'attaque de l'aluminium et/ou du fer.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'aluminium est introduit sous forme de sulfate, de phosphate ou d'alumine.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le fer est introduit sous forme d'un sulfate, d'un oxyde, tel qu'un oxyde ferrique.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que l'aluminium et le fer sont introduits conjointement à l'attaque sous la forme d'un phosphate aluminocalcique contenant du fer.

5. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'aluminium est ajoutée en une quantité variant entre 0,8 % et 1,5 % en poids exprimé en Al_2O_3 par rapport au minerai soumis à l'attaque.

6. Procédé selon la revendication 1 ou 3 caractérisé en ce que le fer est ajouté en une quantité exprimée en Fe_2O_3 variant entre 0,8 % et 1,5 % en poids par rapport au minerai soumis à l'attaque.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on effectue l'attaque en présence en plus de silice.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'on effectue l'attaque en présence d'aluminium et de silice.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0109327

Numéro de la demande

EP 83 40 2114

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X,Y	US-A-2 789 879 (D. KAUFMAN) * Revendications; colonne 1, exemple 1 *	1-6	C 22 B 60/02 C 22 B 59/00
X	FR-A-1 104 263 (COMPTOIR DES PHOSPHATES DE L'AFRIQUE DU NORD) * Résumé *	1-8	
X	US-A-2 761 758 (R.S. LONG) * Revendications; colonne 2, dernier alinéa; figure 1 *	1-8	
E	US-A-4 374 805 (R.E. WORTHINGTON) * Revendications; colonnes 4-6 *	1,6-8	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 16, avril 1980, page 240, no. 132691k, Columbus, Ohio, US & JP - A - 79 137 413 (MITSUBISHI METAL CORP.) 25-10-1979 * Abrégé *	1,7,8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) C 22 B
A	US-A-3 937 783 (C.A. WAMSER)		
A	FR-A-1 585 270 (C.E.A.)		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-01-1984	Examineur JACOBS J.J.E.G.
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	