

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87400690.1**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 22 B 60/02**

㉔ Date de dépôt: **26.03.87**

③① Priorité: **28.03.86 FR 8604558**

④③ Date de publication de la demande:
30.09.87 Bulletin 87/40

⑥④ Etats contractants désignés: **BE ES FR GB NL**

⑦① Demandeur: **COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES
NUCLEAIRES (COGEMA)**
2, rue Paul Dautier B.P. 4
F-78141 Velizy-Villacoublay (FR)

⑦② Inventeur: **Textoris, André**
3, Route du Mas
F-87250 Bessines (FR)

Lyaudet, Georges
2, rue F. James
F-87000 Limoges (FR)

Bathelier, André
1, bd. Colbert
F-92230 Sceaux (FR)

⑦④ Mandataire: **Grosset-Fournier, Chantal Catherine et al**
SC Ernest Gutmann/Yves Plasseraud 67 boulevard
Haussmann
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé de séparation du fer à partir d'une solution organique contenant de l'uranium.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de séparation du fer à partir d'une solution organique contenant de l'uranium.

Le procédé de séparation du fer à partir d'une solution organique uranifère le contenant, laquelle solution organique initiale contient un solvant organique comprenant un système d'extractants constitué par un oxyde, neutre de phosphine et un composé organophosphoré acide, comprend la réaction de la susdite solution organique uranifère sur un acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide phosphorique et sulfurique ou un mélange d'acide phosphorique déferrisé et d'acide sulfurique, l'uranium restant dans la solution organique initiale test le fer passant en solution aqueuse.

Description

PROCEDE DE SEPARATION DU FER A PARTIR D'UNE SOLUTION ORGANIQUE CONTENANT DE L'URANIUM

L'invention a pour objet un procédé de séparation du fer à partir d'une solution organique contenant de l'uranium.

Plus généralement, l'invention a pour objet un procédé d'extraction de l'uranium présent dans les solutions d'acide phosphorique, notamment dans les solutions d'acide phosphorique obtenues à partir de minerais phosphatés contenant du fer.

On sait que les minerais phosphatés contiennent généralement des quantités d'uranium qui peuvent être récupérées au cours de l'attaque des minerais phosphatés par l'acide sulfurique.

Cette récupération est intéressante, compte tenu du tonnage important des minerais phosphatés traités par l'acide sulfurique.

Lors de l'attaque des minerais par l'acide sulfurique, l'uranium passe en solution dans l'acide phosphorique obtenu et les procédés pour récupérer l'uranium à partir de l'acide phosphorique font appel à des solvants organiques appropriés tels que ceux décrits dans le brevet français n° 2 396 803, constitués par un mélange synergique d'extractants.

Le procédé mis au point avec ces solvants permet l'extraction et la purification de l'uranium en un seul cycle, et le fer est éliminé des décanteurs sous forme de précipité, lorsqu'on réextrait l'uranium à l'aide de carbonate d'ammonium.

On a également mis au point de nouveaux solvants, décrits dans le brevet français n° 2 442 796, le certificat d'addition n° 2 459 205 et le brevet français n° 2 494 258.

Ces nouveaux solvants sont constitués par des couples synergiques plus puissants. Ces nouveaux solvants extraient davantage d'uranium, mais également plus de fer, ce qui rend difficile la réextraction alcaline de l'uranium, étant donné la présence gênante des hydroxydes de fer qui précipitent en milieu alcalin.

On a également envisagé d'utiliser des solvants organiques tels que l'oxyde de trioctylphosphine et l'acide di-2-éthyl hexylphosphorique avec de l'acide phosphorique dilué et sensiblement exempt de fer, mais ce procédé présente l'inconvénient soit d'entraîner une coextraction importante de l'uranium avec le fer et donc de perdre de l'uranium qui passe en phase aqueuse, soit d'opérer en milieu acide phosphorique dilué nécessitant par la suite une reconcentration de l'acide phosphorique ou une perte de celui-ci (cf. brevet français n° 2 459 837).

L'invention a pour objet un procédé d'extraction d'uranium à partir d'une solution organique le contenant et contaminée par du fer.

L'un des aspects de l'invention est de proposer un procédé de séparation du fer contaminant une solution organique contenant de l'uranium, lequel procédé permet également d'extraire l'uranium à un taux élevé.

L'un des autres aspects de l'invention est de proposer un procédé permettant l'utilisation aisée de solvants susceptibles d'extraire l'uranium avec un rendement élevé, tout en éliminant les problèmes dus à la présence du fer.

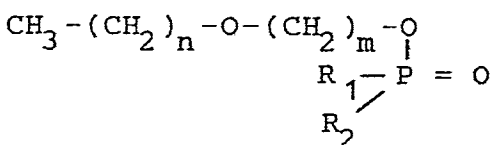
L'un des autres aspects de l'invention est de proposer un procédé d'extraction d'uranium ne comportant qu'un seul cycle d'extraction-réextraction, évitant un deuxième cycle de purification et la double opération de réduction-oxydation pour réextraire l'uranium, tout en s'affranchissant des difficultés de conduite de l'opération de réextraction alcaline directe de l'uranium.

L'un des aspects de l'invention est de proposer un procédé de séparation du fer contaminant une solution organique contenant de l'uranium, lequel procédé ne nécessite à aucun moment de changer ni la valence de l'uranium, ni celle du fer.

L'un des aspects de l'invention est de proposer un procédé de déferrisation de l'acide phosphorique, applicable industriellement et avantageusement intégrable dans une usine de fabrication d'acide phosphorique à partir de phosphates naturels dans laquelle on souhaite également récupérer l'uranium contenu dans lesdits phosphates.

Le procédé de séparation du fer selon l'invention à partir d'une solution organique initiale uranifère contenant au moins 1 g/l de fer, laquelle solution organique initiale contient un solvant organique comprenant un système d'extractants constitué par :

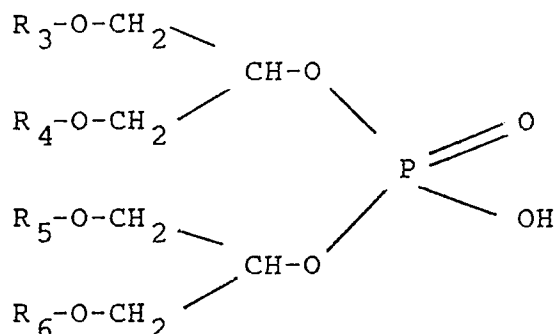
un oxyde neutre de phosphine de formule :



ou de formule $(\text{R}_1)_3\text{-P=O}$ dans laquelle

R_1 et R_2 identiques ou différents, représentent un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 10 atomes de carbone, de préférence 6 ou 8,

. m est un nombre entier allant de 1 à 3 et valant de préférence 1,
 . n est un nombre entier allant de 4 à 10 et valant de préférence 7,
 et un composé organophosphoré acide répondant à la formule :



dans laquelle R₃, R₄, R₅, R₆ identiques ou différents représentent un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 4 à 10 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle de 6 à 10 atomes de carbone, lequel procédé comprend la réaction de la susdite solution organique uranifère sur un acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide phosphorique et sulfurique ou un mélange d'acide phosphorique déferriqué et d'acide sulfurique, l'uranium restant dans la solution organique initiale et le fer passant en solution aqueuse.

On s'est aperçu de façon tout à fait inattendue, qu'en utilisant un acide choisi parmi ceux cidessus mentionnés, dans une solution organique initiale contenant de l'uranium et du fer, il y avait une séparation suffisante entre l'uranium et le fer telle que la majeure partie ou la totalité de l'uranium reste en phase organique et la majeure partie ou la totalité du fer soit extraite de la solution organique initiale et passe en phase aqueuse, ce qui permet de réextraire l'uranium de la phase organique sans que le procédé de réextraction de l'uranium soit gêné par la présence de fer, qui pourrait par exemple précipiter, et sans qu'il y ait de perte en uranium par passage de celui-ci en phase aqueuse.

La quantité d'uranium qui reste dans la phase organique correspond à au moins environ 85 %, et est d'environ 85 % à environ 95 % de la quantité totale d'uranium contenue dans ladite solution organique initiale, mais généralement la quantité d'uranium qui passe en phase aqueuse ne dépasse pas environ 10 %.

La quantité de fer qui passe en solution aqueuse correspond à environ au moins 60-70 % de la quantité totale de fer contenue dans la solution organique initiale.

Dans la solution organique initiale, le fer est à la valence 3 et est avantageusement sous forme de Fe(PO₄R₂)₃, R représentant le radical du composé organophosphoré acide ci-dessus défini et l'uranium est à la valence 6, et avantageusement sous forme UO₂(PO₄R₂)₂, R représentant le radical du composé organophosphoré acide ci-dessus défini.

Le procédé selon l'invention s'applique avantageusement aux solutions organiques initiales, dans lesquelles le rapport entre le fer et l'uranium, Fe/U, est égal ou supérieur à environ 0,8, notamment à environ 1, sans limite supérieure.

Le procédé selon l'invention s'applique avantageusement aux solutions organiques initiales, dans lesquelles la valeur du rapport Fe/U varie d'environ 0,8 à environ 2,5, et notamment d'environ 1 à environ 2,5.

Pour les valeurs du rapport Fe/U inférieur à environ 0,8, le procédé de l'invention s'applique également.

Le procédé de l'invention s'applique avantageusement aux solutions organiques initiales contenant au moins environ 1 200 mg/l de fer et au moins environ 1 200 mg/l d'uranium, car il permet d'éliminer les problèmes dus à la précipitation ultérieure du fer.

Les susdites valeurs ne sont pas critiques car le procédé de l'invention s'applique également aux solutions organiques initiales contenant moins d'environ 1 200 mg/l d'uranium et qui peuvent par exemple contenir environ 400 mg/l d'uranium.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, les solutions organiques initiales contiennent d'environ 0,3 à environ 3 g/l d'uranium, notamment d'environ 0,4 à environ 1,5 g/l d'uranium et d'environ 1 à environ 4 g/l de fer, notamment environ 1,2 g/l de fer.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, la solution organique initiale est constituée d'un mélange de deux extractants choisi parmi l'oxyde de tri octyl phosphine (TOPO), l'oxyde de di n hexyl octyl methoxy phosphine (DinHMOPO), l'acide bis dibutoxy 1,3 propyl 2 phosphorique (BIDIBOPP) et l'acide bis dihexyloxy 1,3 propyl 2 phosphorique (BIDIHOPP) et notamment les couples suivants :

(TOPO - BIDIBOPP),

(TOPO - BIDIHOPP),

(DinHMOPO - BIDIBOPP),

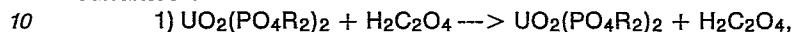
(DinHMOPO - BIDIHOPP).

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, la solution organique initiale contenant le fer et l'uranium provient d'une solution d'acide phosphorique de départ, contenant de l'uranium, notamment

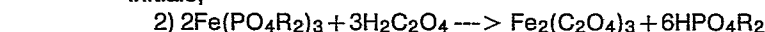
à raison d'environ 50 à environ 300 mg/l, et du fer, notamment à raison d'environ 1 à environ 15 g/l, notamment d'environ 1 à environ 10 g/l.

Dans la solution d'acide phosphorique de départ, le rapport U/Fe est généralement d'environ 1/100 à 1/15, et passe à environ 1/1 par addition d'un système d'extractants cité ci-dessus, pour constituer la solution organique initiale, l'uranium passe dans la solution organique initiale, le fer passe en majeure partie avec l'acide phosphorique et une partie du fer reste dans la solution organique initiale et doit en être éliminé.

En ce qui concerne l'acide utilisé pour extraire le fer à partir de la solution organique initiale, lorsqu'on a de recours à de l'acide oxalique, celui-ci, sur les composés organiques d'uranium et de fer, conduit aux réactions suivantes :



R représentant le radical du composé organophosphoré acide ci-dessus défini, en d'autres termes, il n'y a pas déplacement de l'uranium et celui-ci reste dans la solution organique initiale,



R représentant le radical du composé organophosphoré acide ci-dessus défini, l'oxalate de fer passe en solution aqueuse.

L'acide oxalique est avantageusement utilisé, dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, à raison d'environ 8 à environ 10 kg par kg de fer à extraire.

Il est également possible d'avoir recours à des quantités en acide oxalique (exprimées en kg) inférieure à environ 8 kg par kg de fer à extraire.

L'acide oxalique est généralement utilisé à une concentration d'environ 5 à environ 50 g/l, notamment d'environ 5 à environ 30 g/l et de préférence d'environ 20 g/l.

L'acide oxalique peut être régénéré, par exemple par utilisation d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à raison d'environ 1 à environ 4 kg, et d'acide sulfurique, à raison d'environ 2 à environ 8 kg, par kg d'acide oxalique.

L'acide oxalique est particulièrement avantageux dans la mesure où il permet une séparation efficace du fer et de l'uranium, telle que la totalité de l'uranium reste dans la solution organique initiale.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, on peut également avoir recours à un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique, ci-après désigné par un mélange sulfophosphorique.

On s'est, en effet, aperçu qu'en modifiant la proportion entre l'acide phosphorique et l'acide sulfurique, on obtient un comportement du fer et de l'uranium différent.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'acide phosphorique utilisé dans le mélange sulfophosphorique est désuranié. Par acide phosphorique désuranié, on désigne de l'acide phosphorique contenant moins d'environ 10 mg/l d'uranium.

On a constaté que le mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, avantageusement désuranié, peut être utilisé sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une étape de reconcentration de l'acide sulfophosphorique, et sans entraîner une co-extraction trop importante de l'uranium.

On a avantageusement recours à un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique de normalité totale comprise de 12 N à 20 N.

La normalité de l'acide sulfurique peut varier de 3 N à 12 N, et la normalité de l'acide phosphorique peut varier de 3 N à 12 N.

De façon avantageuse, on a recours à un mélange d'acide sulfurique de normalité 3 N et d'acide phosphorique de normalité 9 N, lorsque la teneur en fer contenu dans l'acide phosphorique est égale ou inférieure à environ 1,5 g/l.

Lorsque la teneur en fer de l'acide phosphorique est supérieure à environ 1,5 g/l, on peut procéder à une augmentation de la concentration en acide sulfurique, celle-ci étant alors avantageusement supérieure ou égale à 9 N.

Le rapport $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ en normalité peut alors avantageusement varier de 3 à 1/3.

Lorsque la teneur en fer de l'acide phosphorique est supérieure à environ 1,5 g/l, on peut également procéder à une déferrisation préalable de l'acide phosphorique, avantageusement désuranié, c'est-à-dire contenant moins d'environ 10 mg/l d'uranium, avant de faire le mélange sulfophosphorique.

Lorsque la teneur en fer de l'acide phosphorique est supérieure à environ 1,5 g/l, on peut procéder à une augmentation de la concentration en acide sulfurique et conjointement à une déferrisation de l'acide phosphorique, avantageusement désuranié.

Selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, on peut donc avoir recours à un mélange sulfophosphorique dans lequel l'acide phosphorique a été préalablement déferrisé, et avantageusement préalablement déferrisé et désuranié.

Dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut obtenir de l'acide phosphorique désuranié et déferrisé, destiné à la préparation du mélange sulfophosphorique, en prélevant de l'acide phosphorique désuranié, obtenu à partir de l'acide phosphorique uranifère contenant du fer, après l'extraction de l'uranium à l'aide d'un des solvants définis ci-dessus.

L'avantage présenté par l'acide phosphorique désuranié et déferrisé est que cet acide phosphorique peut intervenir dans le procédé de l'invention, notamment lorsque la solution organique initiale provient d'une solution d'acide phosphorique uranifère, provenant elle-même de minerais phosphatés.

La quantité d'acide phosphorique prélevé correspond au maximum à environ 10 % de la quantité d'acide

phosphorique obtenu à partir de l'acide phosphorique désuranié contenant du fer.

On fait ensuite réagir cet acide phosphorique désuranié sur l'un des solvants neufs ou régénérés définis ci-dessus.

Le fer contenu dans l'acide phosphorique désuranié est extrait de l'acide phosphorique désuranié et passe dans le solvant neuf ou régénéré, et on obtient de l'acide phosphorique désuranié et déferrisé. 5

De façon pratique, la préparation de l'acide phosphorique déferrisé est réalisée par extraction à contre-courant, par exemple, en cinq étages, avec un solvant organique choisi parmi ceux mentionnés précédemment et neuf ou régénéré sur de l'acide phosphorique désuranié.

On définit par solvant neuf ou régénéré, le solvant pratiquement exempt d'uranium et de fer, c'est-à-dire contenant moins d'environ 100 mg/l de fer, notamment moins d'environ 10 mg/l de fer et moins d'environ 10 mg/l d'uranium, et contenant notamment environ 2 à 3 mg/l d'uranium. 10

On considère qu'un solvant est régénéré lorsqu'il a subi une réextraction alcaline, notamment à l'aide de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque avant d'être réutilisé soit à l'extraction de l'uranium, soit à la déferrisation de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique déferrisé et avantageusement désuranié utilisé dans la préparation du mélange sulfophosphorique intervenant dans le procédé de l'invention, a généralement une concentration d'environ 1 M à 3 M. 15

On a constaté que la déferrisation de l'acide phosphorique avantageusement désuranié est d'autant plus efficace que la concentration de l'acide phosphorique avantageusement désuranié à déferriser est faible.

C'est ainsi que l'on a constaté que l'utilisation d'un acide phosphorique désuranié à déferriser, de concentration d'environ 3M, conduit à l'obtention d'un acide phosphorique désuranié et déferrisé, à l'aide d'un solvant neuf ou régénéré, généralement en un ou deux étages, tandis qu'un acide phosphorique désuranié à déferriser de concentration supérieure, par exemple d'environ 4,5M, nécessite 3 à 5 étages pour être déferrisé. 20

Ce qui est dit à propos de la déferrisation de l'acide phosphorique, notamment désuranié, contenant une quantité supérieure à 1,5 g/l de fer s'applique à l'acide phosphorique contenant de 0 à 1,5 g/l de fer. 25

Après déferrisation, l'acide phosphorique déferrisé entrant dans la constitution du mélange sulfophosphorique utilisé dans le procédé de l'invention contient d'environ 50 mg/l à environ 600 mg/l de fer.

L'acide phosphorique déferrisé entrant dans la composition du mélange sulfophosphorique est avantageusement d'environ 3 N à environ 5 N. 30

De façon avantageuse, on a recours à un mélange d'acide sulfurique de normalité 9 N et d'acide phosphorique déferrisé de normalité 3 N, ou à un mélange d'acide sulfurique de normalité d'environ 12 N et à d'acide phosphorique de normalité 4 N.

Le choix de la valeur de la normalité de l'acide sulfurique et de celle de l'acide phosphorique déferrisé ou non dépend de la nature de l'acide phosphorique utilisé, et notamment de sa teneur en fer. 35

On peut également avoir recours à un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique dans lequel une partie de l'acide phosphorique est déferrisé. A titre d'exemple, non limitatif on peut avoir recours à de l'acide sulfurique de normalité 12 N, de l'acide phosphorique de normalité 2 N, contenant plus d'environ 1,5 g/l de fer, et de l'acide phosphorique déferrisé (contenant moins d'environ 0,6 g/l de fer) de normalité 2 N. 40

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, la concentration de l'acide sulfophosphorique est d'environ 450 g/l, compte tenu du fait que l'acide sulfurique présente deux fonctions acides et que l'acide phosphorique présente trois fonctions acides.

L'avantage du mélange sulfophosphorique de la normalité et concentration choisie, permet :

- de ne pas avoir à effectuer de reconcentration du mélange sulfophosphorique qui peut être directement réutilisé à l'attaque des phosphates, 45
- de limiter la coextraction en uranium.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de l'invention comprend les étapes suivantes :

- on fait agir un solvant choisi parmi les systèmes d'extractants suivants :

(TOPO - BIDIBOPP), 50

(TOPO - BIDIHOPP),

(DinHMOPO - BIDIBOPP),

(DinHMOPO - BidiHOPP),

sur une solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium et du fer, et dont le rapport en poids U/Fe est d'environ 1/10 à environ 3/1000 pour obtenir 55

- d'une part une solution organique initiale constituée du susdit solvant, contenant au moins environ 95 % de la quantité d'uranium contenu dans l'acide phosphorique de départ et au moins 1 g/l de fer dans laquelle le rapport en poids Fe/U est supérieur ou égal à environ 0,8, notamment compris d'environ 1/1 à environ 2,5/1,
- et d'autre part une phase aqueuse désuraniée contenant l'acide phosphorique et environ 80 % à environ 90 % du fer contenu dans la solution d'acide phosphorique de départ ; 60

- on fait agir sur la susdite solution organique initiale un acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide phosphorique et sulfurique, ou un mélange d'acide phosphorique déferrisé et d'acide sulfurique pour obtenir
- d'une part une phase aqueuse contenant environ 50 % à environ 90 %, notamment environ 70 %, du fer contenu dans la solution organique initiale et

- d'autre part une phase organique contenant au moins 85 % en poids de l'uranium contenu dans la solution 65

organique initiale.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de séparation du fer à partir d'une solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium et du fer est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 (TOPO - BIDIBOPP),
(TOPO - BIDIHOPP),
(DinHMOPO - BIDIBOPP),
(DinHMOPO - BIDIHOPP),
sur la solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium et du fer, et dont le rapport en poids
10 U/Fe est d'environ 1/10 à environ 3/1000 pour obtenir
- d'une part solution organique initiale contenant le susdit solvant contenant au moins environ 95 % de la
quantité d'uranium contenu dans l'acide phosphorique de départ, et au moins 1 g/l de fer dans laquelle le
rapport en poids Fe/U est supérieur ou égal à environ 0,8, notamment compris d'environ 1/1 à environ 2,5/1,
- et d'autre part une phase aqueuse désuraniée contenant l'acide phosphorique et environ 80 % à environ
15 90 % du fer contenu dans la solution d'acide phosphorique de départ,
- on fait agir sur la susdite solution organique initiale et l'acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide
phosphorique et sulfurique, ou un mélange d'acide phosphorique déferrié et d'acide sulfurique pour obtenir
- d'une part une phase aqueuse contenant environ 50 % à environ 90 %, notamment environ 70 % du fer
contenu dans la solution organique initiale et
20 - d'autre part une phase organique contenant au moins 85 % en poids de l'uranium contenu dans la solution
organique initiale.

En pratique, la déferriation de la solution organique initiale a lieu généralement en faisant circuler l'un des acides mentionnés ci-dessus à contre-courant par rapport à la circulation de la solution organique initiale.

- 25 Le nombre d'étages utilisé est d'environ 1 à 6, et de préférence 2 à 4.

Le temps de contact entre la solution organique initiale et l'acide est généralement d'environ 3 à 10 minutes.
La susdite phase organique obtenue à partir de la déferriation de la solution organique initiale et contenant la majeure partie de l'uranium est ensuite avantageusement lavée, notamment à l'eau, jusqu'à l'obtention d'une teneur en PO_4 dans la solution organique inférieure ou égale à environ 1 g/l.

- 30 L'uranium est ensuite réextrait en milieu alcalin, à partir de la phase organique lavée. L'uranium est par exemple réextrait à l'aide de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque pour réguler le pH. Cette réextraction permet de solubiliser dans le carbonate d'ammonium une quantité d'uranium correspondant à environ 95 % à environ 100 % de la quantité totale contenue dans la solution organique initiale.

Le procédé de l'invention qui permet la séparation entre le fer et l'uranium et l'élimination du fer, limite la précipitation du fer dans le milieu de carbonate d'ammonium.

- 35 Dans le procédé de l'invention, on peut également préciser les détails pratiques suivants.

En pratique, dans le procédé de l'invention, le solvant parcourt une boucle.

Le solvant est dans une première étape mis en contact avec une solution d'acide phosphorique de départ (acide phosphorique uranifère contenant du fer) pour extraire l'uranium).

- 40 Le solvant ainsi chargé d'uranium mais également de fer constitue la solution organique initiale définie ci-dessus.

Cette solution organique initiale est déferriée dans une deuxième étape, et le solvant ainsi déferrié est soumis, dans une troisième étape, à un lavage pour être ensuite soumis dans une quatrième étape, à une réextraction, pour réextraire l'uranium.

- 45 Le solvant ainsi désuranié est ensuite soumis dans une cinquième étape à une acidification, car l'étape de réextraction précédemment citée a lieu généralement en milieu alcalin.

L'acidification est généralement constituée par l'acide phosphorique, avantageusement déferrié ou par l'acide sulfurique, qui peut provenir des effluents obtenus à l'issue de la première étape d'extraction.

- 50 Il n'est toutefois pas nécessaire de faire une purge en fer du solvant ainsi acidifié par de l'acide phosphorique contenant du fer, car lorsque le solvant acidifié est mis en présence de la solution de l'acide phosphorique de départ, les équilibres en fer ne sont pas modifiés.

On a schématisé l'une des variantes préférées du procédé de l'invention sur la figure 1.

L'influent (a), contenant essentiellement des phosphates et contenant également de l'uranium et du fer, est traité, notamment par de l'acide sulfurique, pour être transformé en acide phosphorique (b). L'étape de préparation de l'acide phosphorique est représentée en (1).

- 55 L'acide phosphorique contenant de l'uranium et du fer est soumis à une étape d'extraction représentée en (2), à l'aide d'un des solvants (s) cités ci-dessus, introduit à contre-courant pour conduire

- d'une part à des effluents désuraniés (d) contenant du fer,

- et d'autre part à la solution organique initiale (e) qui s'est constituée à partir du solvant (c) qui s'est chargé en uranium et également en fer.

- 60 La solution organique initiale (e) contenant de l'uranium et du fer est soumise à une étape de déferriation (3), à l'aide d'un des acides (f) mentionnés ci-dessus, introduit à contre-courant.

Cette déferriation conduit à une solution organique déferriée, représentée par (g) et à de l'acide chargé en fer, représenté par (t).

- 65 La solution organique déferriée (g) contenant l'uranium est ensuite soumise à l'étape de lavage représentée par (4) à l'aide d'eau (h) introduite à contre-courant.

La solution organique déferriée (g) contenant l'uranium est représenté par (i) à l'issue de l'étape de lavage.

La solution organique (i) est soumise à une étape de réextraction représentée en (5), à l'aide de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque (j) introduit à contre-courant. On obtient d'une part un éluat de carbonate d'ammonium riche en uranium (k), et d'autre part le solvant désuranié (m) sortant de l'étape de réextraction.

Le solvant (m) est soumis à une étape d'acidification représentée en (6), notamment à l'aide d'acide phosphorique (d₁), introduit à contre-courant et provenant des effluents désuraniés (d).

Le solvant ainsi acidifié (s) est repris dans l'étape d'extraction (2).

L'invention sera mieux comprise, grâce aux exemples ci-après, donnés pour illustration et à titre non limitatif.

EXEMPLE 1 : Déferrisation par l'acide oxalique -

Cet exemple est relatif au procédé de l'invention dans lequel on utilise l'acide oxalique pour extraire le fer à partir d'une solution organique initiale.

Il n'y a pas de réaction entre l'uranium et l'acide oxalique, l'uranium reste donc dans la solution organique et l'oxalate de fer passe en solution aqueuse.

Cette opération a été réalisée à contre-courant en continu sur 5 étages, dans les conditions expérimentales indiquées ci-après.

. Concentration en H₂C₂O₄, 2H₂O..... 23 g/l

. Nombre d'étages..... 5

. Rapport organique/aqueux (en volume).... 1/2,7

. Débit de la solution organique initiale ... 0,1 l/h

. Débit de la solution d'acide oxalique..... 0,27 l/h

. Recyclage interne de la phase aqueuse..... 0,126 l/h

. Temps de fonctionnement..... 62 h

. Taux moyen d'élimination..... 80 à 85% en Fe

. Consommation d'acide oxalique..... 8 à 10 kg/kg de Fe

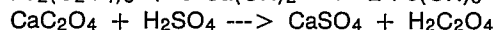
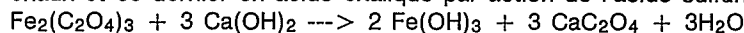
Les résultats obtenus sur cinq étages avec trois solutions organiques initiales ayant des teneurs en fer différentes sont les suivants :

	Exemple n° 1	Exemple n° 2	Exemple n° 3
	Teneur en Fe du solvant	Teneur en Fe du solvant	Teneur en Fe du solvant
1er étage	1 353 mg/l	1 482 mg/l	1 275 mg/l
2e étage	858 "	1 073 "	965 "
3e étage	345 "	637 "	627 "
4e étage	151 "	347 "	431 "
5e étage	97 "	210 "	253 "

Pendant cette opération, l'uranium n'est pas du tout réextrait. A la dispersion analytique près, les teneurs du solvant en uranium sur tous les étages sont identiques.

L'extraction du fer par l'acide oxalique donne, sur le plan technique, des résultats remarquables, et nécessite entre environ 8 et environ 10 kg d'acide oxalique pour éliminer 1 kg de fer.

On peut ensuite régénérer l'acide oxalique en transformant l'oxalate de fer en oxalate de calcium par la chaux et ce dernier en acide oxalique par action de l'acide sulfurique. Les réactions sont les suivantes :



La figure n° 2 est un schéma de principe du procédé de l'invention, avec élimination du fer par l'acide oxalique. Les chiffres sont donnés à titre indicatif pour une usine traitant 80 m³/h d'acide phosphorique.

On a représenté en (1), l'étape d'extraction de l'uranium à partir de l'influent (a) constitué d'acide phosphorique (442 g/l d'H₃PO₄), contenant de l'uranium (0,08 g/l) et du fer (1,31 g/l), et dont le débit est de 80 m³/h.

Cette extraction est effectuée à l'aide d'un solvant (s) introduit à contre-courant.

Après l'extraction de l'uranium, on obtient un effluent d'acide phosphorique (b) contenant du fer et exempt d'uranium, et le solvant contenant l'uranium et du fer (c) et que l'on a précédemment désigné par solution

organique initiale.

Cette solution organique initiale (c) est soumise à une étape de déferrisation représentée en (2), à l'aide d'une solution d'acide oxalique (d) introduite à contre-courant, au débit de 3,5 m³/h, pour conduire d'une part à un oxalate de fer (d₁), au débit de 3,5 m³/h, et d'autre part à la solution organique déferrisée contenant l'uranium (e).

On lave ensuite la solution organique déferrisée contenant l'uranium (e) à l'étape (3), à l'aide d'eau neutre (f), au débit de 1,5 m³/h, ce qui conduit à une eau acide (g) de débit 1,5 m³/h et à la solution organique lavée déferrisée contenant de l'uranium (h).

L'uranium est réextrait de la solution organique déferrisée (h) à l'étape de réextraction représentée en (4), à l'aide d'une solution de carbonate d'ammonium (i), introduit à contre-courant de débit 0,6 m³/h, ce qui conduit - d'une part à un éluat uranifère (j), dans lequel l'uranium est à l'état UO₂(CO₃)₃ (NH₄)₄ et est présent à raison d'environ 10 g/l

- et d'autre part au solvant désuranié (k).

Le solvant désuranié (k) est ensuite acidifié à l'étape (5) à l'aide d'acide phosphorique non déferrisé (b¹), introduit à contre-courant, au débit de 1,5 m³/h provenant d'une partie d'effluent phosphorique (b).

A l'issue de l'étape (5), on obtient une solution de phosphate d'ammonium (m), et le solvant acidifié (s), au débit de 4,9 m³/h qui est réintégré dans l'étape d'extraction d'uranium (1).

EXEMPLE 2 : Procédé de déferrisation de l'acide phosphorique

Cet exemple est relatif à la préparation d'acide phosphorique déferrisé, avantageusement désuranié entrant dans la préparation d'un mélange sulfophosphorique.

Le procédé de l'invention dans lequel on a recours à de l'acide sulfophosphorique dans lequel l'acide phosphorique est préalablement déferrisé et avantageusement comprend les étapes suivantes :

- une préparation de l'acide phosphorique désuranié à contre-courant avec du solvant "neuf" ou régénéré, (exempt de fer et d'uranium),

- le mélange de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique déferrisé,

- une élimination du fer à partir du solvant organique, à contre-courant, à l'aide du mélange sulfophosphorique dans lequel l'acide phosphorique a été déferrisé.

L'acide phosphorique désuranié contient généralement toujours dans quantités importantes de fer. On peut disposer d'une certaine quantité de cet acide exempt de fer, en réalisant une opération continue sur un nombre d'étages approprié.

Les essais de déferrisation sont réalisés sur deux acides phosphoriques : un effluent d'acide phosphorique désuranié, sans dilution, dont la concentration est de 4,62 M, et un effluent d'acide phosphorique désuranié, dilué avec une partie des eaux de lavage pour aboutir à une concentration de 3,4 M. Les cinétiques de réaction sont les suivantes :

1) sur l'acide phosphorique désuranié à 4,62 M dont les caractéristiques sont les suivantes :

. U : < 3 mg/l

. Fe : 1 290 mg/l

. P₂O₅ : 328 g/l ;

Le temps de contact et le pourcentage correspondant de fer extrait sont les suivants :

<u>Temps de contact</u>	<u>% Fe extrait</u>
30 s	29,0
1 mn	30,9
2 mn	35,7
5 mn	38,6
10 mn	40,4
15 mn	39,0

La teneur en fer résiduel de l'acide est de 48 mg/l ;

2) sur l'acide phosphorique désuranié à 3,4 M dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

. U : < 3 mg/l

. Fe : 950 mg/l

. P₂O₅ : 242 g/l

Le temps de contact et le pourcentage correspondant de fer extrait sont les suivants :

<u>Temps de contact</u>	<u>% Fe extrait</u>	
30 s	49,7	
1 mn	53,2	5
2 mn	57,6	
5 mn	62,5	
10 mn	80,6	10

La teneur en fer résiduel de l'acide est de 10 mg/l.

Les figures n° 3 et 4 schématisent les étapes du procédé de l'invention, pour réaliser la déferrisation d'une solution organique initiale, respectivement en utilisant un mélange sulfophosphorique dans lequel l'acide phosphorique est désuranié et déferrisé. 15

Sur la figure n° 3, on a représenté par (a) l'influent constitué par le mélange sulfophosphorique contenant 1 290 mg/l de fer et de l'uranium.

En (2), on a représenté l'extraction de l'uranium à l'aide d'un des solvants (s) cités ci-dessus, introduit à contre-courant ; ce qui conduit 20

- d'une part à l'obtention d'un effluent (b), constitué par l'acide phosphorique désuranié, de concentration 4,62 M et contenant 890 mg/l de fer,

- et d'autre part à une solution organique initiale contenant 2 125 mg/l de fer et 1 375 mg/l d'uranium.

La solution organique initiale (c) est soumise à une étape de déferrisation représentée par (3) à l'aide du mélange sulfophosphorique dans lequel l'acide phosphorique a été préalablement déferrisé, introduit à contre-courant sur 2 à 6 étages. On obtient d'une part la solution organique déferrisée (d) (contenant environ 300 mg/l de fer) contenant de l'uranium et un effluent constitué de mélange sulfophosphorique chargé en fer (q), lequel est recyclé dans l'influent défini ci-dessus. 25

La solution organique déferrisée (d) contenant de l'uranium est soumise à une étape de lavage représenté par (4), à l'aide d'eau (e) introduite à contre-courant et on obtient d'une part de l'eau acide (f) et la solution organique déferrisée et lavée (g), contenant de l'uranium. 30

La solution organique (g) est soumise à une étape de réextraction de l'uranium représentée par (5), à l'aide de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque (h) introduit à contre-courant. On obtient d'une part un éluat uranifère (i) et le solvant désuranié (j). On acidifie ensuite le solvant (j) dans une étape d'acidification représentée par (6) à l'aide d'acide phosphorique désuranié (b₂) déferrisé de concentration 4,62 M, introduit à contre-courant et ne contenant que 48 mg/l de fer. L'acide phosphorique (b₂) est introduit à contre-courant et on obtient 35

- d'une part le solvant désuranié, déferrisé et acidifié (k),

- et d'autre part du phosphate d'ammonium (m).

On a représenté par (1) l'étape de déferrisation de l'acide phosphorique désuranié (b₁) à l'aide du solvant désuranié et déferrisé (k), introduit à contre-courant. 40

L'acide phosphorique désuranié (b₁) est un aliquot de l'acide phosphorique désuranié (b), l'acide phosphorique (b₁) représentant environ 10 % en volume de l'acide phosphorique désuranié (b).

L'étape de déferrisation conduit à de l'acide phosphorique déferrisé (b₂) de concentration 4,62 M et contenant 48 mg/l de fer, auquel on ajoute de l'acide sulfurique (l'addition d'acide sulfurique est représentée par (p)), dans des conditions telles que l'on obtienne la composition et l'acidité adéquates du mélange sulfophosphorique. 45

C'est ce mélange sulfophosphorique (p₁) qui est introduit dans l'étape de déferrisation (3) de la solution organique initiale.

La déferrisation de l'acide phosphorique (b₁) à l'aide du solvant (k) conduit au solvant (s) contenant 297 mg/l de fer. 50

La quantité de fer dans le solvant (s) par rapport à celle du solvant (k) est peu modifiée, compte tenu du fait que le solvant (k) sert à déferriser une faible quantité d'acide phosphorique.

Sur la figure n° 4, on a représenté par (a) l'influent constitué par le mélange sulfophosphorique dans lequel l'acide phosphorique a été préalablement déferrisé, contenant 1 290 mg/l de fer et de l'uranium. 55

En (2), on a représenté l'extraction de l'uranium à l'aide d'un des solvants (s) cités ci-dessus, introduit à contre-courant, ce qui conduit d'une part à l'obtention d'un effluent (b), constitué par l'acide phosphorique désuranié à 4,2 M contenant 1 190 mg/l de fer, et d'autre part à une solution organique initiale (c) contenant 2 021 mg/l de fer et 1 313 mg/l d'uranium.

La solution organique initiale (c) est soumise à une étape de déferrisation représentée par (3) à l'aide de mélange sulfophosphorique dans lequel l'acide phosphorique a été préalablement déferrisé, introduit à contre-courant sur 5 étages. 60

On obtient d'une part le solvant déferrisé (d) (contenant environ 300 mg/l de fer) contenant de l'uranium et un effluent constitué de mélange sulfophosphorique chargé en fer (q), lequel est réintroduit dans l'influent défini ci-dessus. 65

Le solvant déferrisé (d) contenant de l'uranium est soumis à une étape de lavage représentée par (4) à l'aide d'eau (e) introduite à contre-courant et on obtient d'une part de l'eau acide (f) et le solvant déferrisé et lavé (g), contenant de l'uranium.

5 Le solvant (g) est soumis à une étape de réextraction de l'uranium représentée par (5) à l'aide de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque (h) introduit à contre-courant. On obtient d'une part un éluat uranifère (i) et le solvant désuranié (j). On acidifie ensuite le solvant (j) dans une étape d'acidification représentée par (6) à l'aide d'acide phosphorique désuranié et déferrisé (b₂) de concentration 3,4 M et contenant 10 mg/l de fer, pour obtenir du solvant désuranié, déferrisé (k) et du phosphate d'ammonium (m).

10 On a représenté par (1) l'étape de déferrisation de l'acide phosphorique désuranié (b₁) à l'aide du solvant (k) désuranié et déferrisé.

L'acide phosphorique désuranié (b₁), est un aliquot de l'acide phosphorique désuranié (b), l'acide phosphorique (b₁) représentant environ 10 % en volume de l'acide phosphorique (b).

Pour obtenir l'acide phosphorique (b₁), on prélève une fraction de l'acide phosphorique (b) défini ci-dessus et on la soumet à une dilution à l'aide de l'eau de lavage (f).

15 L'acide phosphorique déferrisé (b₂) de concentration 3,4 M et contenant 10 mg/l de fer est ensuite mélangé à de l'acide sulfurique introduit, représenté par (p) et c'est le mélange sulfophosphorique (p₁), qui est introduit dans l'étape de déferrisation (3) de la solution organique initiale.

La déferrisation de l'acide phosphorique (b₁) à l'aide du solvant (k) conduit au solvant (s) contenant 184 mg/l de fer.

20 La quantité de fer dans le solvant (s) par rapport à celle du solvant (k) est peu modifiée, compte tenu du fait que le solvant (k) sert à déferriser une faible quantité d'acide phosphorique.

Exemple 3 : Déferrisation à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et phosphorique.

25 Ce mode de réalisation du procédé de l'invention présente l'avantage selon lequel l'acide sulfurique, qui est le réactif complémentaire pour réaliser la déferrisation de la solution organique initiale contenant l'uranium et le fer, peut être recyclé à l'attaque des phosphates et le poids de celui-ci dans le bilan des réactifs pour l'opération globale sera nul ou quasi nul.

30 On a constaté que l'addition d'acide sulfurique à un acide phosphorique désuranié permet d'élever la concentration en acide et permet d'éviter d'avoir recours à l'évaporation pour reconcentrer tout en rendant la concentration minimale nécessaire de l'acide utilisé moins élevée.

On a également constaté l'existence de proportions appropriées entre l'acide phosphorique et l'acide sulfurique permettant de limiter la réextraction de l'uranium.

On a constaté l'existence de mélanges sulfophosphoriques qui tiennent compte d'un certain nombre de contraintes industrielles, à savoir

35 1) l'utilisation d'un mélange sulfophosphorique de concentration élevée (400 à 550 g/l) (exprimé en H₂SO₄ + H₃PO₄), directement utilisable à l'attaque des phosphates,

2) l'obtention d'une acidité finale qui soit moins élevée que dans le cas de l'acide phosphorique pur (700 g/l) ;

3) la limitation de la coextraction de l'uranium.

40 On a effectué des essais de réextraction sur solvant en utilisant de l'acide sulfurique 12 N (à titre comparatif) et deux mélanges sulfophosphoriques, dans lesquels l'acide phosphorique est déferrisé (contenant moins d'environ 50 mg/l de fer) et dans lesquels les normalités de l'acide sulfurique et phosphorique sont respectivement de 9 N et 3 N et 3 N et 9 N.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau III ci-après.

45

50

55

60

65

	Normalité de H_3PO_4 et H_2SO_4 dans le mélange sulfophosphorique					
	H_2SO_4 12 N H_3PO_4 -	H_2SO_4 9 N H_3PO_4 3 N	H_2SO_4 3 N H_3PO_4 9 N			
	% U	% Fe	% U	% Fe	% U	% Fe
1er étage	0,07	13	0,7	45,5	1,2	62,8
2eme étage	0,12	19,5	1,35	65,5	2,2	74,5
3eme étage	0,20	24,2	2	76,5	3,3	82,8

% U : pourcentage d'U extrait du solvant

% Fe : pourcentage de Fe extrait du solvant

Les résultats de ces essais montrent l'efficacité des mélanges sulfophosphoriques pour réextraire le fer du solvant organique. On remarque également que l'uranium n'est coextrait qu'en faible, voire très faible, quantité, ce qui est le but recherché.

On a représenté sur la figure 5, le procédé de l'invention dans lequel on a recours au mélange sulfophosphorique.

Sur la figure 5, on a représenté en (a) l'influent constitué de l'acide phosphorique (442 g/l) contenant 0,08 g/l d'uranium et 1,31 g/l de fer, dont le débit est de 80 m³/h.

L'extraction de l'uranium est réalisée à l'étape représentée par (2) à l'aide d'un des solvants organiques cités ci-dessus (s), introduite à contre-courant, pour donner d'une part des effluents (b) constitués d'acide phosphorique désuranié et d'autre part une solution organique initiale contenant de l'uranium et du fer (c).

La solution organique initiale (c) est ensuite déferriée à l'étape (2), à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, introduit à contre-courant au débit de 4,9 m³/h (f), pour conduire d'une part à une solution organique déferriée (e) contenant de l'uranium, et d'autre part à un effluent de déferriération (g) constitué du mélange sulfophosphorique chargé en fer, qui est reconduit vers l'attaque des phosphates, ce qui permet à l'acide sulfurique d'être réutilisé.

La solution organique déferriée (e) est ensuite lavée à l'étape (3), à l'aide d'eau (h) introduite à contre-courant au débit de 1,24 m³/h, ce qui donne de l'eau acide (i) au débit de 1,24 m³/h et une solution organique lavée contenant de l'uranium (k).

La solution (k) est ensuite soumise à une étape de réextraction de l'uranium représentée par (4), à l'aide de carbonate d'ammonium (m) introduit à contre-courant au débit de 0,6 m³/h, pour conduire d'une part à un éluat uranifère (n) et à un solvant déferrié et désuranié, alcalin (p).

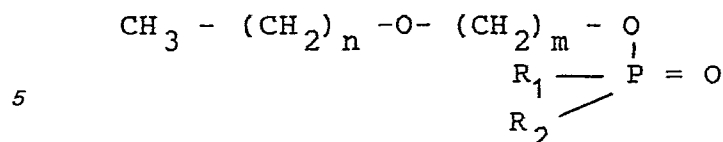
Le solvant (p) est ensuite acidifié à l'étape (5) à l'aide d'acide phosphorique non déferrié (b), introduite à contre-courant, ce qui conduit à une solution de phosphate d'ammonium (q) et au solvant acide (s) de débit 4,5 m³/h.

L'acide phosphorique non déferrié (b₁), provient de l'effluent d'acide phosphorique (b). Une autre partie (b₂) de l'effluent d'acide phosphorique (b) et dont le débit est de 3,259 m³/h, sert à former le mélange d'acide sulfophosphorique, l'acide sulfurique (t) étant additionné au débit de 0,4 m³/h.

La formation du susdit mélange d'acide sulfophosphorique de normalité 12 N est représenté à l'étape (6).

Revendications

1. Procédé de séparation du fer à partir d'une solution organique initiale uranifère contenant au moins 1 g/l de fer, laquelle solution organique initiale contient un solvant organique comprenant un système d'extractants constitué par :
un oxyde neutre de phosphine de formule:



ou de formule $(\text{R}_1)_3 \text{P} = \text{O}$

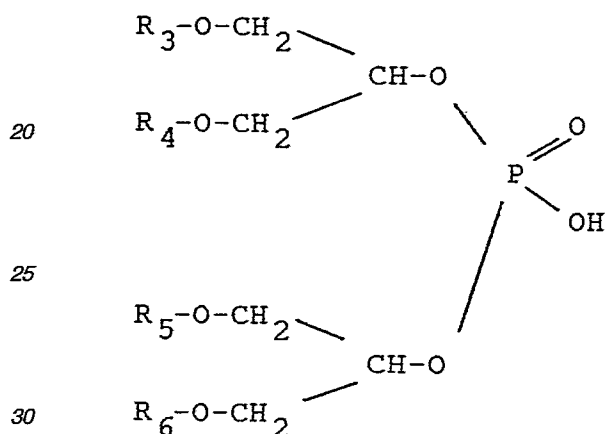
dans laquelle

10 . R_1 et R_2 identiques ou différents, représentent un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 10 atomes de carbone, de préférence 6,

. m est un nombre entier allant de 1 à 3 et valant de préférence 1,

. n est un nombre entier allant de 4 à 10, et valant de préférence 7,

et un composé organophosphoré acide répondant à la formule :



35 dans laquelle $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ identiques ou différents représentent un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 4 à 10 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle de 6 à 10 atomes de carbone, lequel procédé comprend la réaction de la susdite solution organique uranifère sur un acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide phosphorique et sulfurique ou un mélange d'acide phosphorique déferisé et d'acide sulfurique, l'uranium restant dans la solution organique initiale et le fer passant en solution aqueuse.

40 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fer est sous forme de $\text{Fe}(\text{PO}_4\text{R}_2)_3$, R représentant un radical du composé est sous forme de $\text{UO}_2(\text{PO}_4\text{R}_2)_2$, R représentant un radical du composé organophosphoré acide ci-dessus défini.

45 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution organique initiale est constituée d'un mélange de deux extractants choisi parmi l'oxyde de tri octyl phosphine (TOPO), l'oxyde de di n hexyl octyl methoxy phosphine (DinHMOPO), l'acide bis dibutoxy 1,3 propyl 2 phosphorique (BIDIBOPP) et l'acide bis dihexyloxy 1,3 propyl 2 phosphorique (BIDIHOPP) et notamment les couples suivants :

(TOPO - BIDIBOPP),

(TOPO - BIDIHOPP),

50 (DinHMOPO - BIDIBOPP),

(DinHMOPO - BIDIHOPP).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la solution organique initiale l'uranium est contenu à raison d'environ 0,3 à environ 3 g/l, notamment d'environ 0,4 à environ 1,4 g/l et le fer est compris à raison d'environ 1 à 4 g/l, notamment à raison d'environ 1,2 g/l.

55 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution initiale organique contenant le fer et l'uranium provient d'une solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium à raison d'environ 50 à environ 300 mg/l, et du fer d'environ 1 à environ 15 g/l, notamment d'environ 1 à environ 10 g/l.

60 6. Procédé de séparation du fer à partir d'une solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium et du fer, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on fait agir un solvant choisi parmi les systèmes d'extractants suivants :

(TOPO - BIDIBOPP),

(TOPO - BIDIHOPP),

(DinHMOPO - BIDIBOPP),

65 (DinHMOPO - BIDIHOPP).

sur la solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium et du fer, et dont le rapport en poids Fe/U est d'environ 1/10 à environ 3/1000 pour obtenir

- d'une part une solution organique initiale constituée du susdit solvant, contenant au moins environ 95 % de la quantité d'uranium contenu dans l'acide phosphorique de départ et au moins 1 g/l de fer et dans laquelle le rapport en poids Fe/U est supérieur ou égal à environ 0,8, notamment compris d'environ 1/1 à environ 2,5/1, 5

- et d'autre part une phase aqueuse désuraniée contenant l'acide phosphorique et environ 80 % à environ 90 % du fer contenu dans la solution d'acide phosphorique de départ ;

- on fait agir sur la susdite solution organique initiale un acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide phosphorique et sulfurique, ou un mélange d'acide phosphorique déferrisé et d'acide sulfurique, pour obtenir 10

- d'une part une phase aqueuse contenant environ 50 % d'environ 90 % notamment environ 70 % du fer contenu dans la solution organique initiale et

- d'autre part une phase organique contenant au moins environ 85 % en poids de l'uranium contenu dans la solution organique initiale. 15

7. Procédé de séparation du fer à partir d'une solution d'acide phosphorique contenant de l'uranium et du fer caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on fait agir un solvant choisi parmi les systèmes d'extractants suivants :

(TOPO - BIDIBOPP),

(TOPO - BIDIHOPP), 20

(DinHMOPO - BIDIBOPP),

(DinHMOPO - BIDIHOPP),

sur la solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium et du fer, et dont le rapport en poids U/Fe est d'environ 1/10 à environ 3/1000 pour obtenir

- d'une part une solution organique initiale contenant le susdit solvant contenant au moins environ 95 % en poids de la quantité d'uranium contenu dans l'acide phosphorique de départ, et au moins 1 g/l de fer et dans laquelle le rapport en poids Fe/U est supérieur ou égal à environ 1/1, notamment compris d'environ 1/1 à environ 2,5/1, 25

- et d'autre part une phase aqueuse désuraniée contenant l'acide phosphorique et environ 80 % à environ 90 % du fer contenu dans la solution d'acide phosphorique de départ, 30

- on fait agir sur la susdite solution organique initiale un acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide phosphorique et sulfurique, un mélange l'acide phosphorique déferrisé et d'acide sulfurique pour obtenir

- d'une part une phase aqueuse contenant environ 50 % à environ 90 %, notamment environ 70 % du fer contenu dans la solution organique initiale et 35

- d'autre part une phase organique contenant l'uranium contenu dans la solution organique initiale.

8. Procédé de séparation du fer à partir d'une solution d'acide phosphorique de départ contenant de l'uranium et du fer caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on traite l'acide phosphorique par un solvant choisi parmi les systèmes d'extractants suivants :

(TOPO - BIDIBOPP),

(TOPO - BIDIHOPP), 40

(DinHMOPO - BIDIBOPP),

(DinHMOPO - BIDIHOPP).

de façon à obtenir d'une part une solution aqueuse contenant de l'acide phosphorique désuranié et du fer et d'autre part une solution organique initiale contenant au moins 1 g/l de fer et au moins environ 95 % en poids de l'uranium contenu dans la solution d'acide phosphorique de départ; 45

- on sépare le fer de l'uranium en faisant agir sur la solution organique initiale un acide choisi parmi l'acide oxalique, un mélange d'acide phosphorique et sulfurique, ou un mélange d'acide phosphorique déferrisé et d'acide sulfurique pour obtenir

- d'une part une phase organique contenant au moins environ 85 % en poids de l'uranium et 50

- d'autre part une phase aqueuse contenant du fer ;

- on lave la phase organique jusqu'à ce que la teneur en PO_4 soit égale ou inférieure à environ 1 g/l,

- on réextrait en milieu alcalin, notamment de carbonate d'ammonium, l'uranium contenu dans la phase organique lavée à l'aide de carbonate d'ammonium.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que lorsqu'on utilise l'acide oxalique, celui-ci est utilisé à raison d'environ 8 à environ 10 kg par kg de fer, et est régénéré par utilisation d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, à raison d'environ 1 à environ 4 kg et d'acide sulfurique, à raison d'environ 2 à environ 8 kg, par kg d'acide oxalique. 55

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'acide utilisé est un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique dont la normalité totale est comprise de 12 N à 20 N. 60

11. Procédé selon les revendications 1 à 8 et 10, caractérisé en ce que la normalité de l'acide phosphorique varie de 3 N à 12 N et la normalité de l'acide sulfurique varie de 3 N à 12 N.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 10, caractérisé en ce que l'acide utilisé est un mélange d'acide sulfurique de normalité 3 N et d'acide phosphorique de normalité 9 N, l'acide phosphorique contenant une quantité en fer égale ou inférieure à environ 1,5 g/l. 65

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 et 10, caractérisé en ce que l'acide utilisé un mélange d'acide sulfurique 9 N et d'acide phosphorique 3 N, déferrisé et contenant moins d'environ 50 mg/l à environ 600 mg/l de fer.

5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 et 10 à 13, caractérisé en ce que l'acide phosphorique utilisé dans le mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique est désuranié et contient moins d'environ 10 mg/l d'uranium.

15 15. Procédé de déferrisation d'acide phosphorique, notamment désuranié, contenant du fer, caractérisé en ce que l'on fait réagir l'acide phosphorique contenant du fer sur un solvant choisi parmi les systèmes d'extractants suivants :
10 (TOPO - BIDIBOPP),
(TOPO - BIDIHOPP),
(DinHMOPO - BIDIBOPP),
(DinHMOPO - BIDIHOPP),
le fer contenu dans l'acide phosphorique étant extrait de l'acide phosphorique et passant dans le solvant.
15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

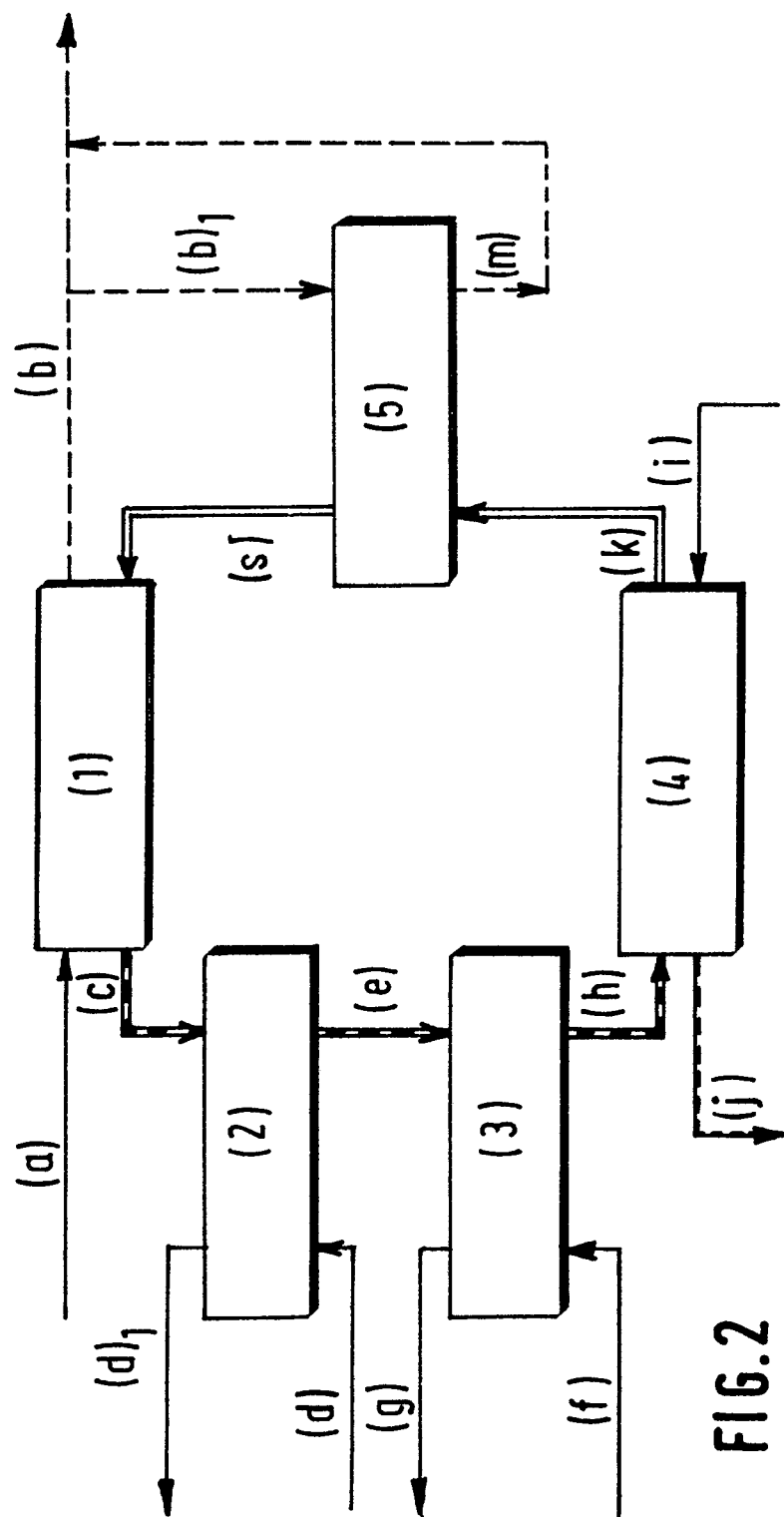
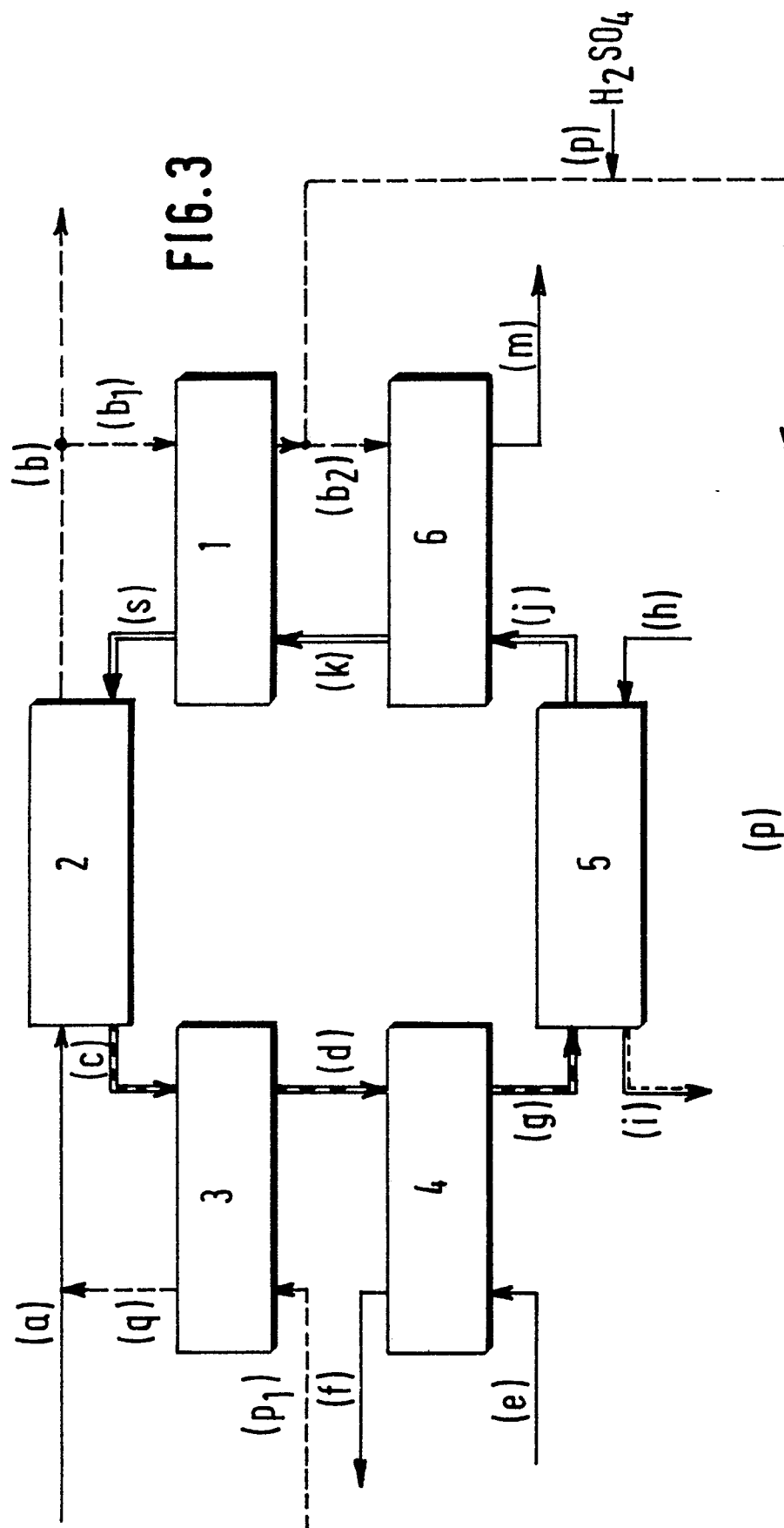
DEFERRISATION PAR L'ACIDE OXALIQUE

FIG.2

DEFERRISATION PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE (4,6 M)



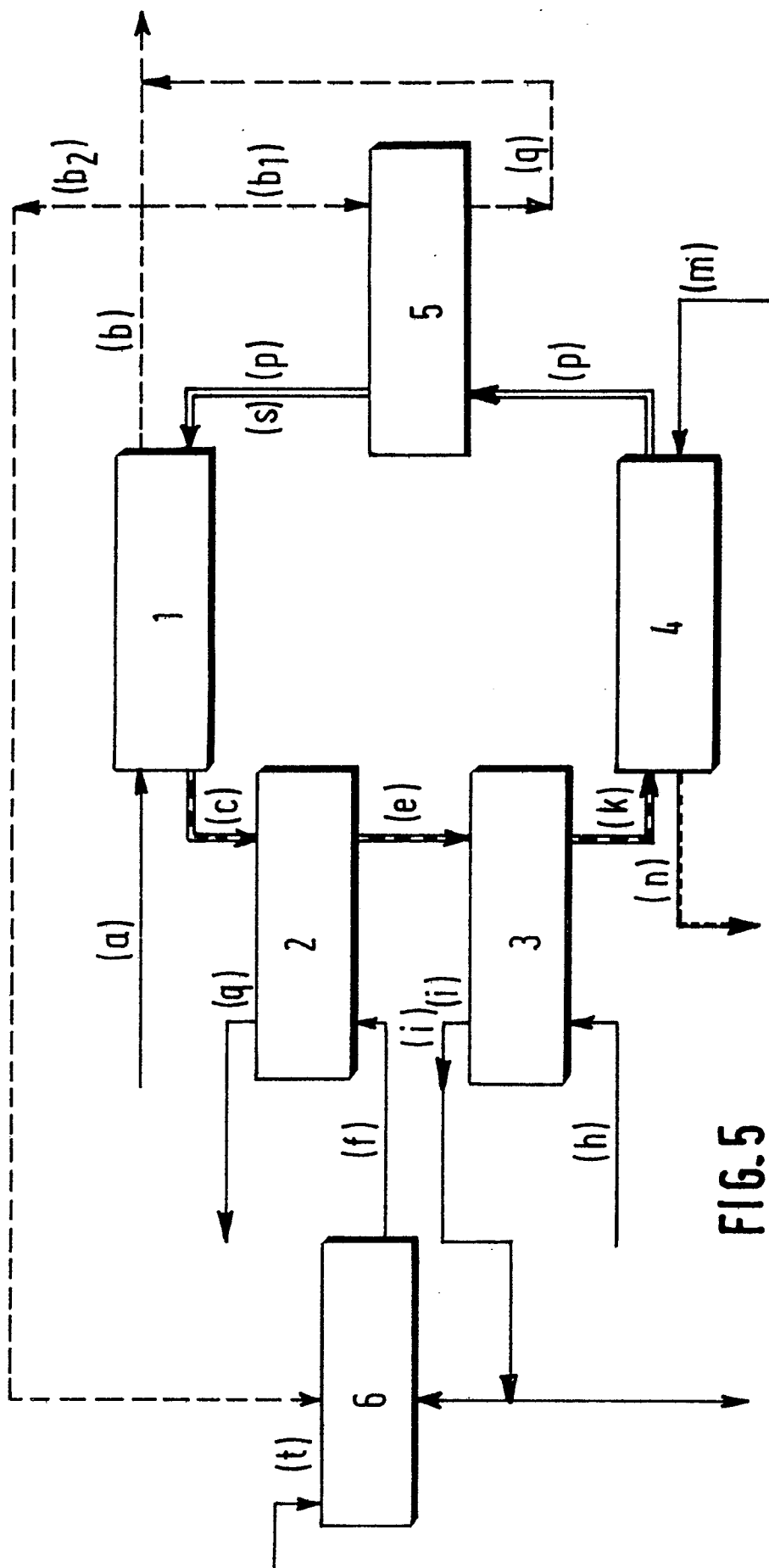
DEFERRISATION PAR LAVAGE SULFOPHOSPHORIQUE

FIG. 5



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. 4)
X,D	US-A-4 105 741 (T.K. WIEWIOROWSKI et al.) * En entier *	1-8, 10-15	C 22 B 60/02
Y		9	
Y	--- EP-A-0 065 844 (PRODECO INC.) * Revendications 2, 15, 17, 24 *	9	
A	--- US-A-4 258 013 (R.Z. PYRIH et al.) * Revendications 1, 3, 4 *		
A	--- US-A-4 435 367 (E.J. STECK)		
A	--- EP-A-0 053 054 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 22 B
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22-10-1958	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			