

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 596 383

②1 N° d'enregistrement national :

86 04558

⑤1 Int Cl* : C 01 G 49/00, 43/00; B 01 D 11/04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 mars 1986.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 2 octobre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES MA-
TIERES NUCLEAIRES COGEMA, société anonyme.* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : André Textoris, Georges Lyaudet et André
Bathelier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SC Ernest Gutmann et Yves Plasseraud.

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 l'acide phosphorique déferrisé, l'uranium restant
dans la solution organique initiale et le fer passant en solution
aqueuse.

FR 2 596 383 - A1

1

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 réextraît 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.

2

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.

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

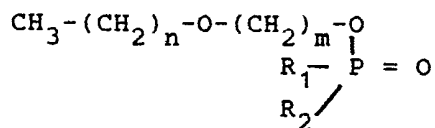
L'un des aspects de l'invention est de proposer un procédé de séparation du fer contaminant une solution organique contenant de l'uranium, lequel procédé permet également d'extraire l'uranium à un taux élevé.

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.

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

un oxyde neutre de phosphine de formule :



35

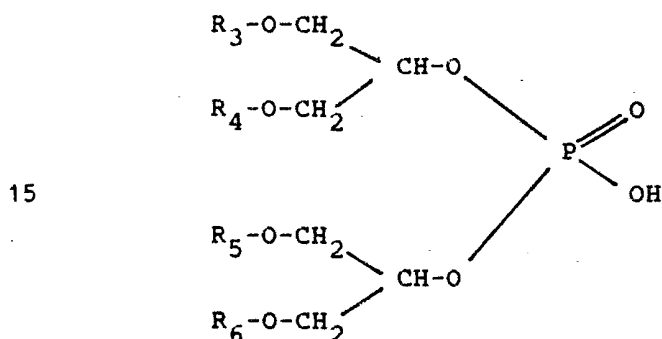
dans laquelle

. 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,

5 . 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
10 la formule :



dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 , R_6 identiques ou différents
20 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,

25 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 l'acide phosphorique déferrisé, l'uranium restant dans la solution organique initiale et
30 le fer passant en solution aqueuse.

On s'est aperçu de façon tout à fait inattendue, qu'en utilisant un acide choisi parmi ceux ci-dessus mentionnés, dans une solution organique initiale contenant de l'uranium et du fer, il y avait une
35 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.

10 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
15 passe en phase aqueuse ne dépasse pas environ 10 %.

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

Dans la solution organique initiale, le fer est
20 à la valence 3 et est avantageusement sous forme de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{PO}_4\text{R}_2)_2$, R représentant le radical du composé organophosphoré acide ci-dessus défini et l'uranium est à la valence 6, et avantageusement sous forme $\text{UO}_2(\text{PO}_4\text{R}_2)_2$, R représentant le radical du composé
25 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 égale ou supérieur à environ 1, sans limite supérieure.

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

Pour les valeurs du rapport Fe/U inférieur à environ 1, le procédé de l'invention s'applique également car il permet d'éviter la filtration du fer susceptible de précipiter au cours d'étapes éventuelles ultérieures.

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 moins d'environ 1 200 mg/l de fer, et qui peuvent par exemple contenir environ 400 mg/l d'uranium et environ 400 mg/l de fer.

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 0 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'acide di.2.ethyl.hexyl phosphorique (di_2EHPA), 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 - Di_2EHPA),
(TOPO - BIDIBOPP),
(TOPO - BIDIHOPP),

6

(DinHMOPO - Di₂EHFA),
 (DinHMOPO - BIDIBOPP),
 (DinHMOPO - BIDIHOPP).

Selon un mode de réalisation avantageux du
 5 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,
 10 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'ex-
 tractants cité ci-dessus, pour constituer la solution
 15 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
 20 le fer à partir de la solution organique initiale,
 lorsqu'on a recours à de l'acide oxalique, celui-ci, sur
 les composés organiques d'uranium et de fer, conduit aux
 réactions suivantes :

1) $\text{UO}_2(\text{PO}_4\text{R}_2)_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{UO}_2(\text{PO}_4\text{R}_2)_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,
 25 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,
 30 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{PO}_4\text{R}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
 R représentant le radical du composé organophosphoré
 acide ci-dessus défini,
 l'oxalate de fer passe en solution aqueuse.

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

L'acide oxalique est généralement utilisé à une concentration d'environ 10 à environ 100 g/l, notamment d'environ 10 à environ 50 g/l et de préférence d'environ 20 g/l.

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

10 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 du procédé de
15 l'invention, on peut avoir recours à de l'acide phosphorique déferrisé, notamment de l'acide phosphorique désuranié et déferrisé.

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

Dans la mise en oeuvre du procédé de l'inven-
25 tion, on peut obtenir de l'acide phosphorique déferrisé, 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.

30 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
35 désuranié sur l'un des solvants neufs définis ci-dessus.

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

5 On définit par solvant neuf, le solvant pratiquement exempt d'uranium et de fer, c'est à dire contenant moins d'environ 10 mg/l de fer et moins d'environ 1 mg/l d'uranium.

10 L'acide phosphorique déferrisé utilisé dans le procédé de l'invention, a généralement une concentration d'environ 7M (environ 700 g/l d'acide phosphorique), ce qui nécessite de reconcentrer l'acide phosphorique après l'avoir désuranié et déferrisé.

15 On a constaté que la déferrisation de l'acide phosphorique désuranié est d'autant plus efficace que la concentration de l'acide phosphorique désuranié à déferriser est faible. Mais l'utilisation d'un acide phosphorique désuranié et déferrisé de faible concentration nécessite une étape de reconcentration
20 d'autant plus difficile et coûteuse sur le plan industriel que la concentration de l'acide phosphorique déferrisé et désuranié est faible.

Dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, la concentration de l'acide phosphorique
25 désuranié à déferriser résulte donc d'un compromis, compte tenu des éléments indiqués ci-dessus.

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

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.

5 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.

On a constaté que le mélange d'acide sulfurique
10 et d'acide phosphorique 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'aci-
15 de phosphorique et d'acide sulfurique de normalité 12 N.

La normalité de l'acide sulfurique peut varier de 3 N à 6 N, et la normalité de l'acide phosphorique peut varier de 5 N à 9 N.

De façon avantageuse, on a recours à un mélange
20 d'acide sulfurique de normalité 3 N et d'acide phosphorique de normalité 9 N.

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
25 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
30 de l'acide phosphorique, puisqu'il est disponible à une concentration de 280 - 300 g/l,

- de limiter la coextraction en uranium,

- d'avoir une acidité finale qui soit moins élevée que dans le cas de l'utilisation de l'acide phospho-
35 rique pur, ce qui facilite la mise en oeuvre du procédé,

10

- de ne pas nécessiter la préparation d'acide phosphorique exempt de fer.

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

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

(TOPO - Di₂EHPA),
(TOPO - BIDIBOPP),
10 (TOPO - BIDIHOPP),
(DinHMOPO - Di₂EHPA),
(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
15 U/Fe est d'environ 1/10 à environ 3/1000 pour obtenir

- d'une part une solution organique initiale constitué du susdit solvant, contenant au moins environ 95 % de la quantité d'uranium contenu dans
20 l'acide phosphorique de départ et du 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,

- et d'autre part une phase aqueuse désuranisée 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 l'acide
30 phosphorique déferrisé 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 au moins 85 % en poids de l'uranium contenu dans la solution organique initiale.

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

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

(TOPO - Di_2EHPA),

(DinHMOPO - Di_2EHPA),

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 % de la quantité d'uranium contenue dans l'acide phosphorique de départ, et du 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,

- 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 l'acide phosphorique déferrié 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 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 :

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

(TOPO - BIDIBOPP),

(TOPO - BIDIHOPP),

10 (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

15 - d'une part une 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 du fer et dans laquelle le rapport en poids Fe/U est supérieur ou égal à environ
20 1/1, 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,

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

- d'une part une phase aqueuse contenant
30 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 organique initiale.

13

En pratique, la déferrisation 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.

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 déferrisation 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 aqueuse inférieure ou égale à environ 1 g/l.

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. 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, évite la précipitation du fer dans le milieu de carbonate d'ammonium.

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.

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

Cette solution organique initiale est déferriée
5 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.

Le solvant ainsi désuranié est ensuite soumis
10 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, qui peut provenir des effluents
15 obtenus à l'issue de la première étape d'extraction.

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
20 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
25 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).

30 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)
35 contenant du fer,

15

- 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.

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

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

La solution organique déferrisée (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.

15 La solution organique déferrisée (g) contenant de 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 (j) introduit à contre-courant. On
20 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
25 phosphorique (d_1), introduit à contre-courant et provenant des effluents désuraniés (d).

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

30 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'inven-
35 tion dans lequel on utilise l'acide oxalique pour

16

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 $H_2C_2O_4$, $2H_2O$... 23 g/l
- 10 . 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
- 15 . 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

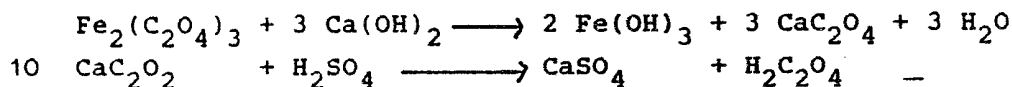
Les résultats obtenus sur cinq étages avec trois solutions organiques initiales ayant des teneurs en fer différentes sont les suivants :

	Exemple n° 1	Exemple n° 2	Exemple n° 3
	Teneur en Fe du solvant	Teneur en Fe du solvant	Teneur en Fe du solvant
25			
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 "
30 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.

5 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.

15 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.

20 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
25 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
30 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
35 contenant l'uranium (e) à l'étape (3), à l'aide d'eau

neutre (f), au débit de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$, ce qui conduit à une eau acide (g) de débit $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ 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 $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$, ce qui conduit

- d'une part à un éluat uranifère (j), dans lequel l'uranium est à l'état $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{NH}_4)_4$ 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 $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ provenant d'une partie de 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 $4,9 \text{ m}^3/\text{h}$ qui est réintégré dans l'étape d'extraction d'uranium (1).

EXEMPLE 2 : Déferrisation par l'acide phosphorique déferrisé

Le procédé de l'invention dans lequel on a recours à l'acide phosphorique déferrisé se caractérise par les trois étapes suivantes :

- une préparation de l'acide phosphorique désuranié à contre-courant avec du solvant "neuf", (exempt de fer et d'uranium),
- une reconcentration de l'acide phosphorique déferrisé entre 6 et 7 M,
- une élimination du fer à partir du solvant organique, à contre-courant, à l'aide d'acide phosphorique déferrisé.

L'acide phosphorique désuranié contient généralement toujours des 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. On obtient alors un partage du fer entre le solvant uranifère et l'acide phosphorique déferrisé, qui se traduit par une charge en fer de
 5 l'acide phosphorique déferrisé et un entraînement d'uranium qu'il faut minimiser pour limiter le recyclage.

A partir du solvant uranifère déferrisé, on peut effectuer une réextraction alcaline directe.

La préparation de l'acide phosphorique désuranié
 10 et déferrisé est réalisée par extraction à contre-courant, par exemple, en cinq étages, avec un solvant organique choisi parmi ceux mentionnés précédemment et neuf (exempt de fer et d'uranium) sur de l'acide phosphorique désuranié.

15 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 a-
 20 boutir à une concentration de 3,4 M. Les cinétiques de réaction sont les suivantes :

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

25 . 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	30 s	29,0
	1 mn	30,9
	2 mn	35,7
	5 mn	38,6
	10 mn	40,4
35	15 mn	39,0

20

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

2) sur l'acide phosphorique déferrisé 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
2 mn	57,6
5 mn	62,5
10 mn	80,6

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

Deux opérations continues ont été réalisées sur le solvant organique chargé avec ces deux acides déferrisés et concentrés, dans les conditions précisées ci-après.

Dans le cas d'utilisation de l'acide phosphorique désuranié, déferrisé et reconcentré, de caractéristiques principales :

- . P₂O₅ : 493 g/l
- . Fe : 80 mg/l

et un solvant organique uranié contenant

- . U : 1 375 mg/l
- . Fe : 2 125 mg/l

les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I ci-après :

Nb étages	% Fe extrait		% U	
	partiel	cumulé	partiel	cumulé
1	60,6	60,6	16,7	16,7
2	19,5	80,1	13,2	29,9
3	6,1	86,1	10,9	40,8
4	4,6	90,8	9,1	49,9
5	4,1	94,8	7,3	57,2

21

Dans le cas d'utilisation de l'acide phosphorique désuranié, déferrisé et reconcentré, de caractéristiques principales :

. P_2O_5 : 670 g/l

. Fe : 18 mg/l

et un solvant organique uranié contenant

. U : 1 313 mg/l

. Fe : 2 021 mg/l

les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II ci-après :

Nb étages	% Fe extrait		% U	
	partiel	cumulé	partiel	cumulé
1	80,1	80,1	17,9	17,9
2	14,8	94,9	14,5	32,4
3	3,4	98,3	9,4	41,8
4	0,9	99,2	8,8	50,6
5	0,5	99,7	7,7	58,3

Les essais ont été conduits avec, dans chaque étage, les conditions suivantes :

- temps de contact de 5 mn

- température 30 °C

- rapport organique/aqueux (en volume) 1/1

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 de l'acide phosphorique désuranié et déferrisé de concentration 4,62 M et 3,4 M.

Sur la figure n° 3, on a représenté par (a) l'influent constitué par de l'acide phosphorique de concentration 4,62 M et 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

- d'une part à l'obtention d'un effluent (b),
5 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 2125 mg/l de fer et 1 375 mg/l d'uranium.

La solution organique initiale (c) est soumise à
10 une étape de déferrisation représentée par (3) à l'aide d'acide phosphorique déferrisé et concentré (p), introduit à contre-courant sur 6 étages. On obtient d'une part la solution organique déferrisée (d) (ne contenant plus que 26 mg/l de fer) contenant de l'uranium et un
15 effluent constitué d'acide phosphorique chargé en fer (q), lequel est recyclé dans l'influent défini ci-dessus.

La solution organique déferrisée (d) contenant de l'uranium est soumise à une étape de lavage représenté
20 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.

La solution organique (g) est soumise à une étape
25 de réextraction de l'uranium représentée par (5), à l'aide de carbonate d'ammonium (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
30 l'aide d'acide phosphorique désuranié (b_2) déferrisé de concentration 4,62 M, introduit à contre-courant et ne contenant que 48 mg/l de fer. L'acide phosphorique (b_2) est introduit à contre-courant et on obtient

- d'une part le solvant désuranié, déferrisé et
35 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 (b_1) à l'aide du solvant désuranié et déferrisé (k), introduit à contre-
5 courant.

L'acide phosphorique désuranié (b_1) est un aliquot de l'acide phosphorique désuranié (b), l'acide phosphorique (b_1) représentant environ 10 % en volume de l'acide phosphorique désuranié (b).

10 L'étape de déferrisation conduit à de l'acide phosphorique déferrisé (b_2) de concentration 4,62 M et contenant 48 mg/l, lequel est ensuite reconcentré dans un évaporateur représenté par (7), qui donne de l'eau (n) et de l'acide phosphorique 7 M contenant 80 mg/l de
15 fer (p).

C'est cet acide phosphorique (p) qui est introduit dans l'étape de déferrisation (3) de la solution organique initiale.

La déferrisation de l'acide phosphorique (b_1) à
20 l'aide du solvant (k) conduit au solvant (s) contenant 297 mg/l de fer.

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
25 quantité d'acide phosphorique.

Sur la figure n° 4, on a représenté par (a) l'influent constitué par de l'acide phosphorique de concentration 4,62 M et contenant 1 290 mg/l de fer et de l'uranium.

30 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,
35 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 d'acide phosphorique déferrisé et concentré (p), introduit à contre-courant sur 5 étages.

On obtient d'une part le solvant déferrisé (d) (ne contenant que 4 mg/l de fer) et contenant 558 mg/l d'uranium et un effluent constitué d'acide phosphorique chargé en fer (q), lequel est réintroduit dans l'influent défini ci-dessus.

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.

Le solvant (g) est soumis à une étape de réextraction de l'uranium représentée par (5) à l'aide de carbonate d'ammonium (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 (b_2) 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).

On a représenté par (1) l'étape de déferrisation de l'acide phosphorique désuranié (b_1) à l'aide du solvant (k) désuranié et déferrisé.

L'acide phosphorique désuranié (b_1) est un aliquot de l'acide phosphorique désuranié (b), l'acide phosphorique (b_1) représentant environ 10 % en volume de l'acide phosphorique (b).

Pour obtenir l'acide phosphorique (b_1), 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).

L'acide phosphorique déferrisé (b_2) de concentration 3,4 M et contenant 10 mg/l de fer est ensuite concentré dans un évaporateur représenté par (7), qui donne
5 de l'eau (n) et de l'acide phosphorique de concentration 6,98 M contenant 19 mg/l de fer (p).

C'est cet acide phosphorique (p) qui est introduit dans l'étape de déferrisation (3) de la solution organique initiale.

10 La déferrisation de l'acide phosphorique (b_1) à l'aide du solvant (k) conduit au solvant (s) contenant 184 mg/l de fer.

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

Conclusions sur l'Exemple n°2

L'obtention d'acide phosphorique déferrisé est réalisée en faisant une extraction à contre-courant
20 entre l'effluent phosphorique désuranié et une phase organique constituée de solvants neufs exempts de Fe et d'U. Les essais de déferrisation de l'effluent phosphorique ont été effectués avec ces deux acides phosphoriques désuraniés, de concentration différente, le premier
25 étant l'effluent phosphorique de sortie d'extraction à une concentration de 4,62 M, le second étant composé de l'effluent phosphorique dilué dans une partie des eaux de lavage, à une concentration de 3,24 M. La déferrisation est plus complète avec l'acide moins concentré,
30 mais l'opération suivante sur ces acides exempts de fer est une reconcentration pour obtenir un acide final de concentration d'environ 6 M à 7 M. En utilisant de l'acide phosphorique moins concentré, par exemple de 3,24 M, la déferrisation peut se faire sur 1 ou 2 éta-
35 ges, tandis que lorsqu'on utilise un acide phosphorique

plus concentré, de 4,62 M, la déferrisation nécessite davantage d'étages.

L'élimination du fer dans le solvant uranifère à l'aide de ces deux acides phosphoriques déferrisés montre qu'il est possible d'éliminer dans un cas 60 %, dans l'autre 80 % du fer sur un étage, en entraînant 17 % de l'uranium qu'il faudra recycler au premier étage de l'extraction.

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

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.

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

1) l'utilisation d'un acide phosphorique de concentration inférieure à 280-300 g/l en P_2O_5 (environ 3-4 M) pour éviter la reconcentration,

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

27

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

Dans les conditions opératoires suivantes :

. temps de contact : 10 mn

. température : 40 °C

. rapport organique/aqueux (en volume): 1/1

5 on a déterminé les coefficients de partage Fe et U sur des mélanges sulfophosphoriques, d'acidité globale égale à 450 g/l ; ceci correspond à une molarité de 6 M et, dans le cas du mélange retenu, à une normalité de 12 N.

10 Les résultats sont rassemblés dans le tableau III ci-après.

N° essai	Composition de la solution de lavage (en molarité)		kd Fe	kd U	% Fe extrait	% U coextrait
	PO_4H_3	SO_4H_2				
1	1,67	3,5	1,4	0,52	58,3	34,1
2	2,0	3,0	1,89	0,38	65,5	27,4
3	2,3	2,5	2,4	0,24	71,4	19,0
4	2,67	2,0	2,25	0,18	69,0	15,6
5	3,0	1,5	3,05	0,21	75,3	17,0
6	2,33	1,5	0,78	0,08		

25 En se limitant à une molarité de 3 M en PO_4H_3 , pour éviter l'étape de reconcentration, l'essai n° 5 définit les meilleures conditions opératoires pour l'utilisation de l'acide sulfophosphorique à la concentration globale de 450 g/l (9 N et 3 N).

30 En tenant compte de ces résultats, un micropilote continu a été réalisé. Les conditions opératoires étaient les suivantes :

35

28

- . temps de contact
dans les mélangeurs : 5 mn
- . température : 40 °C
- . rapport organique/aqueux : 1/1
- 5 . étages : 1, 2 ou 3.

La déferrisation a été faite sur un solvant uranifère dont la teneur en fer peut atteindre 3 000 mg/l, soit plus du double de la charge en uranium. Ce solvant a été chargé à partir d'un acide phosphorique dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 10 . concentraton en U : 0,136 g/l
- . concentration en Fe : 11,9 g/l
- . concentration en P_2O_5 : 408 g/l
- . acide phosphorique obtenu à partir de phosphates du TOGO.

15 Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV ci-après.

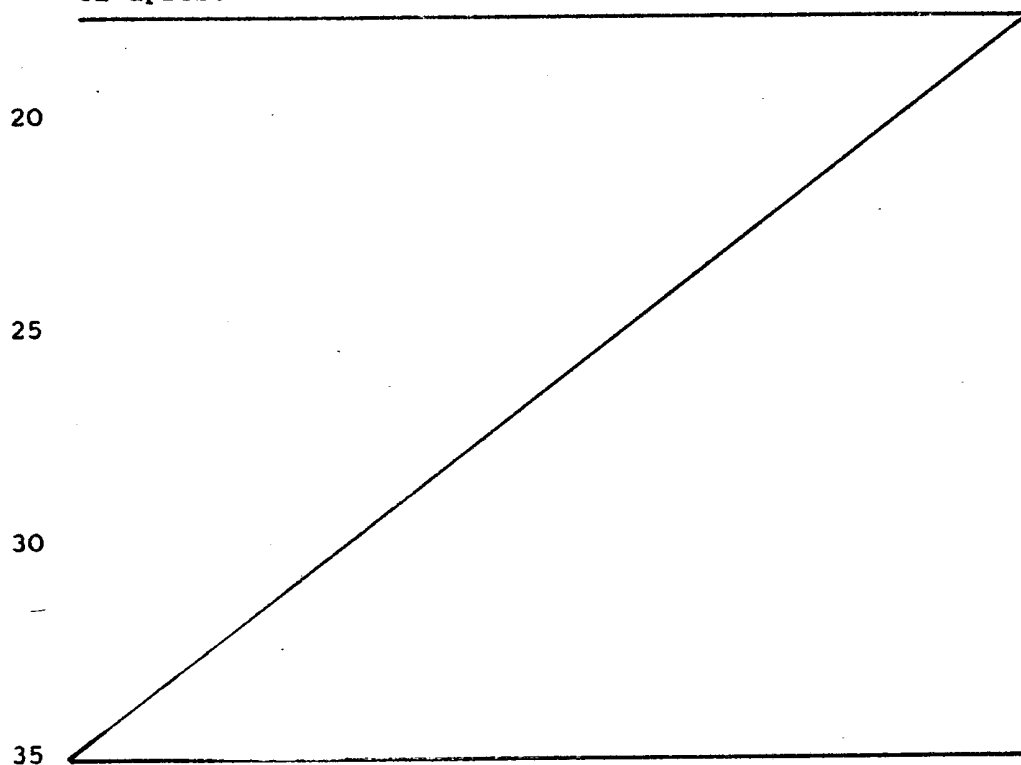


TABLEAU IV

RESULTATS DU PILOIAGE

M.D. en fonction	Rapport des phases O/A	Solvant chargé influent		Composition du mélange de lavage			Solvant chargé déferrisé		% de fer extrait %	% d'uranium co-extrait %	Valeur après stabilisation du circuit (*)	
		U mg/l	Fe mg/l	P ₂ O ₅ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	Fe g/l	U mg/l	Fe mg/l			Fer extrait %	U co-extrait %
1	1/1	1 352	1 382	293,5	147	1,04	1 212	650	53,0	10,4		
1	1/1	1 280	2 407	~ 293,5	~ 147	1,05	1 190	1 030	57,2	7,03		
1	1/1	1 300	3 170	~ 293,5	~ 147	1,12	1 180	1 060	66,6	9,20	66,6	9,2
2	1/1	1 320	2 140	~ 293,5	~ 147	1,19	1 220	354	83,5	7,60		
2	1/1	1 380	2 760	~ 293,5	~ 147	1,04	1 220	374	86,5	11,6		
2	1/1	1 400	2 430	~ 293,5	~ 147	0,974	1 240	459	81,1	11,4	81,1	11,4
3	1/1	1 366	3 010	~ 293,5	~ 147	1,16	1 150	328	89,1	15,8		
3	1/1	1 428	2 376	~ 293,5	~ 147	1,11	1 250	292	87,7	12,5		
3	1/1	1 354	2 331	~ 293,5	~ 147	0,988	1 180	297	87,3	12,8	87,3	12,8

(*) circuit en équilibre (fin du 3ème jour de fonctionnement) - valeurs à considérer

La déferrisation des nouveaux solvants , par exemple (DinHMOPO-BIDIBOPP) est possible à l'aide d'un acide sulfophosphorique à une concentration globale de 450 g/l d'acide sulfophosphorique (mélange : 1 mole d'acide sulfurique pour 3 moles d'acide phosphorique).

Sur un étage, l'élimination du fer dépasse 50 % pour atteindre 67 % avec des solvants dont la charge en fer varie de 1 382 à 3 170 mg/l.

Sur deux étages, l'élimination dépasse 80 %, elle atteint pratiquement 90 % avec 3 étages. —

La coextraction de l'uranium est limitée dans tous les cas à environ 10 %.

Le recyclage de l'effluent de déferrisation est obligatoire afin de récupérer l'acide sulfurique contenu dans la solution et ceci à l'attaque des phosphates.

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 déferrisée 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 déferrisée (e) contenant de l'uranium, et d'autre part à un effluent de déferrisation (g) constitué du mélange sulfophosphorique chargé

31

en fer, qui est reconduit vers l'attaque des phosphates, ce qui permet à l'acide sulfurique d'être réutilisé.

La solution organique déferrisée (e) est ensuite lavée à l'étape (3), à l'aide d'eau (h) introduite à contre-courant au débit de $1,24 \text{ m}^3/\text{h}$, ce qui donne de l'eau acide (i) au débit de $1,24 \text{ m}^3/\text{h}$ 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 $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$, pour conduire d'une part à un éluat uranifère (n) et à un solvant déferrisé et désuranié, alcalin (p).

Le solvant (p) est ensuite acidifié à l'étape (5), à l'aide d'acide phosphorique non déferrisé (b), introduite à contre-courant, ce qui conduit à une solution de phosphate d'ammonium (q) et au solvant acide (s) de débit $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

L'acide phosphorique non déferrisé (b_1) provient de l'effluent d'acide phosphorique (b). Une autre partie (b_2) de l'effluent d'acide phosphorique (b) et dont le débit est de $3,259 \text{ m}^3/\text{h}$, sert à former le mélange d'acide sulfophosphorique, l'acide sulfurique (t) étant additionné au débit de $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$.

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

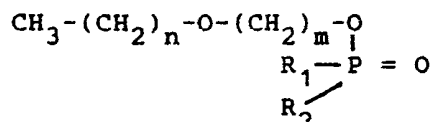
30

35

32
REVENDECATIONS

1. Procédé de séparation du fer à partir d'une solution organique initiale uranifère le contenant, laquelle solution organique initiale contient un solvant
5 organique comprenant un système d'extractants constitué par :

un oxyde neutre de phosphine de formule :



10

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,
15

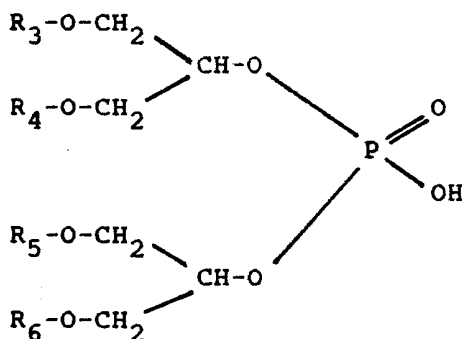
. m est un nombre entier allant de 1 à 3 et valant de préférence 1,

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

20

et un composé organophosphoré acide répondant à la formule :

25



30

dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 , 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
35 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 l'acide phosphorique déferrisé, l'uranium restant dans la solution organique initiale et le fer passant en solution aqueuse.

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

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'acide di.2.Ethyl.hexyl phosphorique (Di_2EHPA), 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 - Di_2EHPA),
 (TOPO - BIDIBOPP),
 (TOPO - BIDIHOPP),
 (DinHMOPO - Di_2EHPA),
 (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 1,5 g/l et le fer est compris à raison d'environ 0 à environ 4 g/l, notamment à raison d'environ 1,2 g/l.

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.

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 - Di₂EHPA),
(TOPO - BIDIBOPP),
(TOPO - BIDIHOPP),
(DinHMOPO - Di₂EHPA),
(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 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 du 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,

- 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 l'acide phosphorique déferrisé pour obtenir

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

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

7. 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 :

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

(TOPO - Di_2EHPA),

(DinHMOPO - Di_2EHPA),

20 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

25 - d'une part une solution organique initiale contenant le susdit solvant contenant au moins environ 95 % en poids de la quantité d'uranium contenue dans l'acide phosphorique de départ, et du 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,

30 - 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,

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

phosphorique déferrisé pour obtenir

5 - 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 organique initiale.

10 8. 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 :

15 (TOPO - BIDIBOPP),
 (TOPO - BIDIHOPP),
 (DinHMOPO - BIDIBOPP),
 (DinHMOPO - BIDIHOPP),

20 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

25 - 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 du 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,

30 - 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,

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

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

9. 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
10 les étapes suivantes :

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

(TOPO - Di_2EHPA),
15 (TOPO - BIDIBOPP),
 (TOPO - BIDIHOPP),
 (DinHMOPO - Di_2EHPA),
 (DinHMOPO - BIDIBOPP),
 (DinHMOPO - BIDIHOPP),

20 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 du fer et au moins environ 95 % en poids de l'uranium contenu dans la solution d'acide phosphorique de départ;

25 - 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, l'acide phosphorique déferrisé pour obtenir

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

 - 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.

5 10. Procédé selon la revendication 7, 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à raison d'environ 2 à environ 4 kg et
10 d'acide sulfurique, à raison d'environ 1 à environ 2 kg, par kg d'acide oxalique.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'acide utilisé est un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique, notamment de normalité respective 9N et 3N.
15

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'acide utilisé est de l'acide oxalique de concentration d'environ 10 à environ 50 g/l, notamment d'environ 30 g/l.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'acide utilisé est de l'acide phosphorique déferrisé de concentration 7M.
25

30

35

35

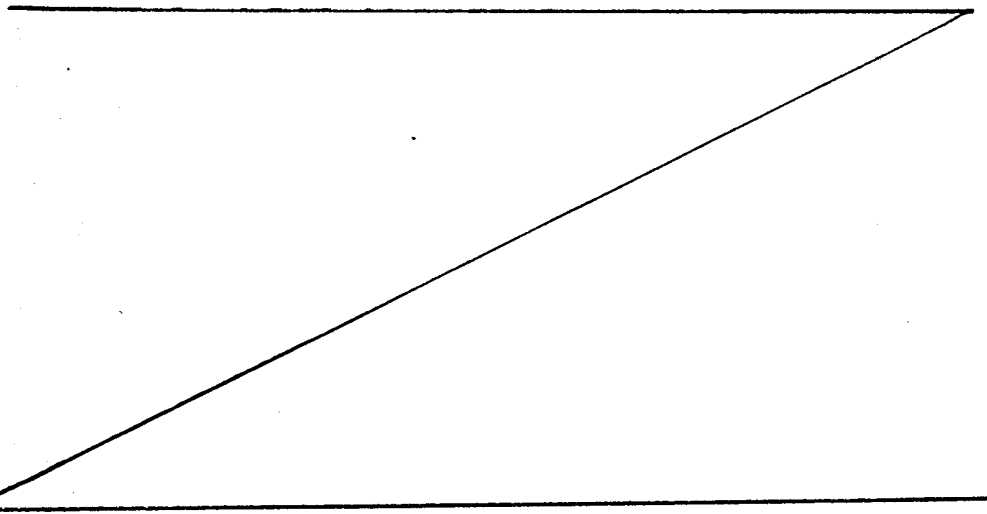
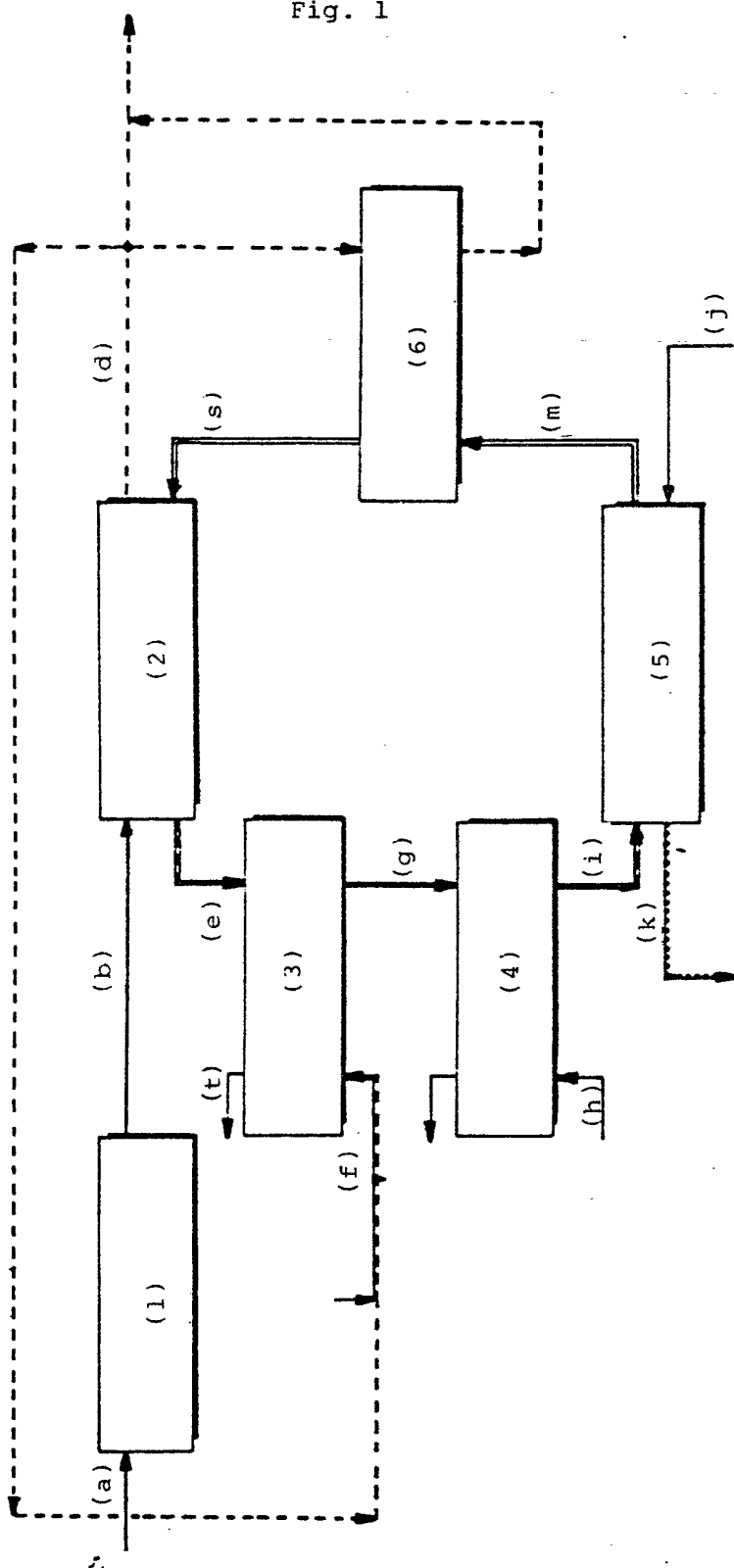
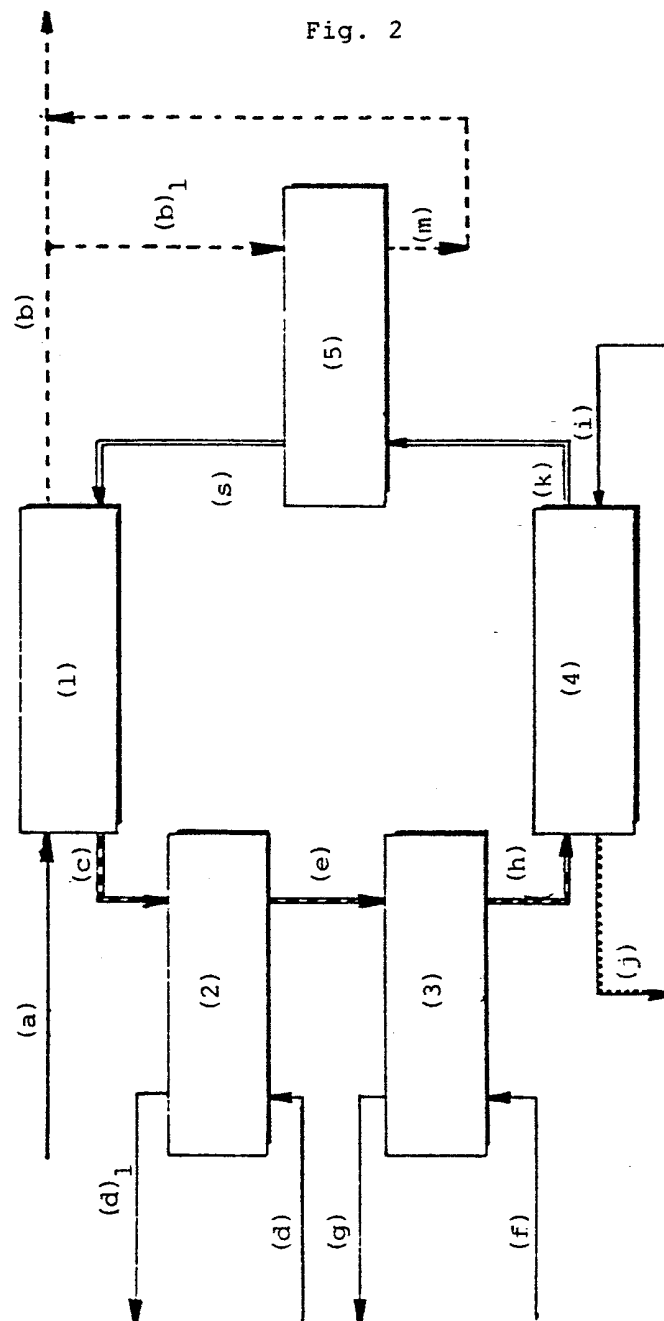


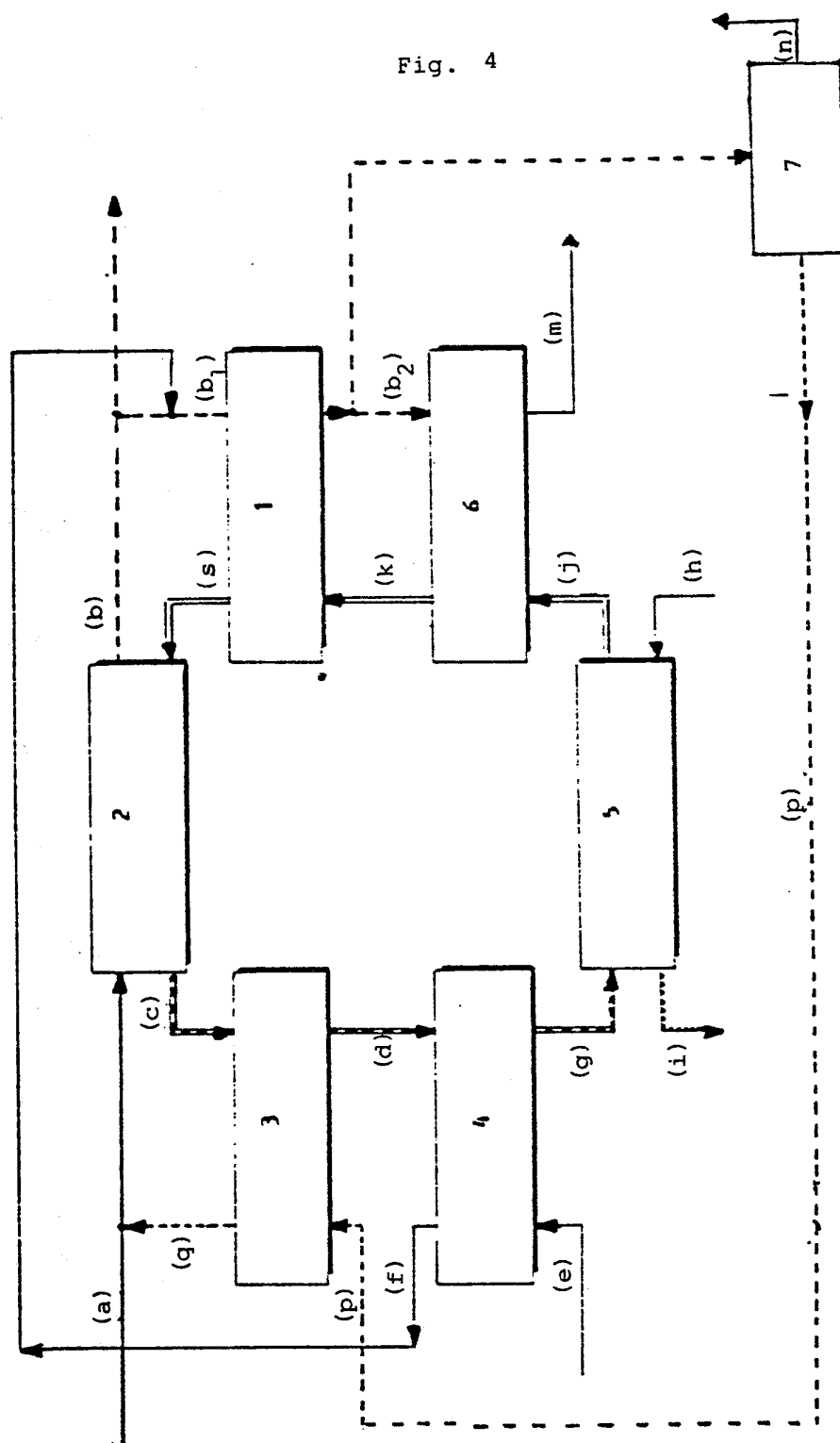
Fig. 1

SCHEMA DU PROCEDE DE L'INVENTION



DEFERRISATION PAR L'ACIDE OXALIQUE

DEFERRISATION PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE (3,4 M)



DEFERRISATION PAR LAVAGE SULFOPHOSPHORIQUE

