(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 266 272**
A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **87402423.5**

(22) Date de dépôt: **27.10.87**

(51) Int. Cl.4: **G 21 F 9/06**

(30) Priorité: **30.10.86 FR 8615127**

(43) Date de publication de la demande:
04.05.88 Bulletin 88/18

(84) Etats contractants désignés: **DE ES GB IT**

(71) Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris (FR)

(72) Inventeur: **Chesne, André**
11, Boulevard du Président Roosevelt
F-78110 Le Vésinet (FR)

Chevalier, Sylvie
80, rue des Rondeaux
F-75020 Paris (FR)

Germain, Michel
94, Chemin du Moulin
F-91460 Marcoussis (FR)

Pareau, Dominique
3, Square du Cèdre
F-91370 Verrières le Buisson (FR)

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

(54) Procédé de récupération de composés organophosphorés acides et/ou d'ions organophosphate présents dans une solution aqueuse et son utilisation pour le traitement d'effluents aqueux.

(57) L'invention concerne la récupération de composés organophosphorés acides et/ou d'ions organophosphate présents dans une solution aqueuse.

Selon l'invention, on met en contact la solution aqueuse avec au moins un composé organique aminé peu soluble dans l'eau, choisi parmi les composés comportant au moins une fonction amine, les sels de ces composés aminés et les sels d'ammonium quaternaire, et l'on sépare de la solution aqueuse le complexe formé par réaction des composés organophosphorés acides et/ou des ions organophosphate avec le ou les composés organiques aminés.

Le composé aminé peut être une trialkylamine, par exemple la triisooctylamine, et on peut réaliser la mise en contact et la séparation dans une installation d'extraction liquide-liquide fonctionnant à co-courant ou à contre-courant.

EP 0 266 272 A1

Description

PROCEDE DE RECUPERATION DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES ACIDES ET/OU D'IONS ORGANOPHOSPHATE PRESENTS DANS UNE SOLUTION AQUEUSE ET SON UTILISATION POUR LE TRAITEMENT D'EFFLUENTS AQUEUX.

L'invention a pour objet un procédé de récupération de composés organophosphorés acides et/ou d'ions organophosphate présents dans une solution aqueuse.

De façon plus précise, elle concerne le traitement d'effluents aqueux contenant de tels composés organophosphorés en vue de récupérer ces composés organophosphorés qui constituent des produits gênants pour l'environnement et peuvent dans certains cas être réutilisés pour la séparation de métaux par extraction liquide-liquide.

Depuis quelques années, on utilise de plus en plus dans l'industrie des composés organophosphorés acides pour réaliser la séparation de métaux par extraction liquide-liquide. Ces composés sont généralement constitués par des acides mono ou dialkylphosphoriques tels que l'acide di-2-éthylhexylphosphorique, qui présentent des propriétés intéressantes pour la purification de nombreux métaux tels que le nickel, le cuivre, le zinc, les terres rares, l'uranium et le plutonium.

Ces composés organophosphorés acides ou leurs sels avec des cations minéraux étant très légèrement solubles dans l'eau, les solutions aqueuses sortant de ces installations d'extraction contiennent de ce fait de faibles quantités de composés organophosphorés acides qu'il est souhaitable de récupérer avant le rejet des effluents, d'une part pour éviter de polluer l'environnement et, d'autre part pour récupérer ces extractants et les recycler dans l'installation d'extraction liquide-liquide.

Des composés organophosphorés acides non utilisables pour l'extraction peuvent également se trouver dans les effluents provenant d'installations d'extraction liquide-liquide de métaux. C'est le cas par exemple des installations d'extraction de l'uranium et/ou du plutonium qui utilisent comme extractant le phosphat de tributyle, car la dégradation par hydrolyse, photolyse et/ou radiolyse du phosphate du tributyle conduit à la formation d'acides mono et di-butylphosphoriques ; la présence de ces acides dans la phase organique d'extraction risquant de perturber le processus d'extraction, on les extrait généralement de cette phase organique par lavage dans une solution aqueuse basique, ce qui conduit à la production d'effluents basiques contenant des sels d'acides organophosphorés. Dans ce cas, il est également souhaitable d'extraire ces composés organophosphorés avant de rejeter les effluents aqueux.

Cette récupération des composés organophosphorés acides et/ou des ions organophosphate pose certains problèmes car le pH des solutions aqueuses qui les contiennent peut varier dans une large gamme.

En effet, ces solutions peuvent provenir d'extractions réalisées en milieu acide comme c'est le cas par exemple des solutions sulfuriques diluées desquelles on a extrait divers métaux. Elles peuvent aussi être constituées par des solutions basiques, comme c'est le cas par exemple pour les solutions de lavage des solvants provenant des installations de traitement de combustibles irradiés utilisant le phosphate de tributyle.

Parmi les procédés permettant de traiter des effluents aqueux de ce type, on connaît un procédé d'extraction des acides mono et di-butylphosphoriques présents dans les solutions basiques carbonatées, qui consiste à acidifier tout d'abord la solution carbonatée par addition d'acide nitrique pour amener son acidité à une valeur de 3-4N et à extraire ensuite les acides phosphoriques par le 2-éthyl 1-hexanol, comme il est décrit par E.H. HORWITZ et al, "Actinides Separations", Honolulu, Hawai, April 3-5, 1979, p. 475, ACS Symposium, Series 117.

Cette méthode a l'inconvénient de ne pouvoir être utilisée que dans une gamme d'acidité restreinte, ce qui peut poser certains problèmes, car cette acidification peut conduire à des précipitations ou à des réactions chimiques gênantes dans l'effluent à traiter.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de récupération des composés organophosphorés acides et/ou des ions organophosphate présents dans une solution aqueuse qui pallie cet inconvénient.

Le procédé, selon l'invention, de récupération de composés organophosphorés acides et/ou d'ions organophosphate présents dans une solution aqueuse, se caractérise en ce que l'on met en contact la solution aqueuse avec au moins un composé organique aminé peu soluble dans l'eau, choisi parmi les composés comportant au moins une fonction amine, les sels de ces composés aminés avec un acide et les sels d'ammonium quaternaire, et en ce que l'on sépare de la solution aqueuse le complexe formé par réaction des composés organophosphorés acides et/ou des ions organophosphate avec le ou les composés organiques aminés.

Selon l'invention les composés aminés utilisés doivent être peu solubles dans l'eau pour ne pas polluer la solution aqueuse avec laquelle on les met en contact. Généralement, on choisit un composé aminé dont la solubilité dans l'eau ne dépasse pas environ 1 mg/l.

A titre d'exemple, le composé organique aminé utilisé peut être une amine primaire, secondaire ou tertiaire ou encore un sel d'ammonium quaternaire. Il peut également être constitué par un sel obtenu par réaction d'une amine primaire, secondaire ou tertiaire avec un acide inorganique tel que l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide formique ou l'acide acétique. On peut encore utiliser une amine partiellement salifiée par un acide.

Les amines susceptibles d'être utilisées sont de préférence, des alkylamines, en particulier des trialkylamines comme la triisooctylamine. Toutefois,

on peut également utiliser des amines cycliques, par exemple la dibenzylamine et la tribenzylamine.

Dans le procédé de l'invention, le composé organophosphoré acide AH ou les ions organophosphate A- réagissent avec le composé organique à fonction amine RN ou avec son sel RN+H...B- selon les schémas réactionnels suivants :

$$AH + RN \rightleftharpoons RN+H...A-$$

$$A- + RN+H...B- \rightleftharpoons RN+H...A- + B-$$

dans lesquels RN peut représenter une amine primaire RNH_2, une amine secondaire RR'NH ou une amine tertiaire RR'R''N.

On obtient ainsi un complexe que l'on peut ensuite séparer de la solution aqueuse.

Dans le cas où l'on utilise comme composé organique aminé un sel d'ammonium quaternaire de formule RR'R''R'''N+...B- que l'on symbolise par $R_4N+...B-$, le composé organophosphoré acide AH ou les ions organophosphate A- réagissent avec ce sel d'ammonium quaternaire selon les schémas réactionnels suivants :

$$AH + R_4N+...B- \rightleftharpoons R_4N+...A- + BH$$

$$A- + R_4N+...B- \rightleftharpoons R_4N+...A- + B-$$

qui constituent un mécanisme d'échange d'anions. Les anions B- (minéraux comme NO_3^-, Cl-, etc...) seront déplacés par les ions organophosphate A-, permettant ainsi de séparer les composés organophosphorés acides ou les ions organophosphate de solutions aqueuses.

Le procédé de l'invention peut être utilisé pour traiter des solutions aqueuses très variées, ayant des pH s'étendant dans une large gamme qui peut aller par exemple de 0,3 jusqu'à des pH très basiques, supérieurs à 12,5, tout en conservant une très bonne efficacité à ces pH très basiques.

Pour favoriser la séparation du complexe formé, on peut utiliser un composé organique aminé dans une phase organique non miscible à l'eau de façon à extraire le complexe dans la phase organique. Dans ce cas, on peut mettre en oeuvre le procédé dans une installation d'extraction par solvant dans laquelle on met en contact à co-courant ou à contre-courant la solution aqueuse à traiter avec la phase organique contenant au moins l'un des composés aminés mentionnés précédemment. Généralement le composé organique aminé est dissous ou dilué dans un solvant organique qui peut être constitué par un hydrocarbure paraffinique ou aromatique, un composé chloré tel que $CHCl_3$ ou CCl_4, un éther, un ester, un alcool, une cétone, seul ou en mélange. De préférence, dans l'invention on utilise un solvant organique constitué par un mélange d'un hydrocarbure et d'un alcool, par exemple un mélange de n-dodécane et d'octanol-1.

Les appareils d'extraction susceptibles d'être utilisés sont des équipements classiques tels que des batteries de mélangeurs-décanteurs, des colonnes d'extraction liquide-liquide (pulsées, agitées, à garnissage, etc.), des colonnes de chromatographie liquide-liquide. Dans ces appareils, les débits de solution aqueuse et de solution organique sont choisis de façon à obtenir le temps de contact souhaité entre les deux solutions. De même, la concentration en composé aminé de la solution organique est choisie en fonction de sa solubilité dans le solvant de façon à obtenir une bonne extraction des composés organophosphorés acides ou des ions organophosphate tout en ayant de bonnes caractéristiques physico-chimiques liées à l'hydrodynamique des systèmes.

Généralement, on réalise l'extraction à la température ambiante, mais l'on peut opérer à des températures supérieures, allant par exemple de 20 à 50°C, ou à des températures inférieures à la température ambiante si cela s'avère nécessaire.

Selon une variante de l'invention, on peut aussi faciliter la séparation du complexe formé lors de la réaction en mettant en contact la solution aqueuse contenant les composés organophosphorés acides ou les ions organophosphate avec un support solide sur lequel est fixé le composé organique, éventuellement dissous ou dilué dans les solvants organiques décrits précédemment. Dans ce cas, on peut utiliser les techniques de chromatographie liquide-liquide pour mettre en oeuvre les étapes de réaction et de séparation.

Le procédé de l'invention s'applique à de nombreux composés organophosphorés acides et/ou organophosphate. Toutefois, on l'utilise le plus souvent pour récupérer des composés organophosphorés acides constitués par des acides mono ou di-alkylphosphoriqus ou les ions organophosphate correspondants.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre non limitatif pour illustrer le procédé de l'invention.

EXEMPLE 1 : Utilisation d'une amine primaire.

Dans cet exemple, on traite des solutions aqueuses contenant $4{,}4.10^{-3}$ mol.l^{-1} d'acide dibutylphosphorique (DBP) et 0,1 mol.l^{-1} de $NaNO_3$, ayant des pH allant de 4,5 à 7, en utilisant comme phase organique le produit Primène JMT qui est un mélange d'amines primaires ayant 18 à 22 atomes de carbone, sous forme nitrate à une concentration de 0,38 mol.l^{-1} dans le mélange octanol-1-n-dodécane à 18% d'octanol-1 et 82% de n-dodécane. On réalise la mise en contact pendant 5 min à la température ambiante en utilisant des volumes égaux de solution aqueuse et de solution organique. Après décantation des phases, on détermine les concentrations en DBP de la phase aqueuse et de la phase organique. On obtient ainsi la valeur du coefficient de partage D de l'acide dibutyl-phosphorique DBP qui est égal au rapport de la concentration en DBP de la phase organique à la concentration en DBP de la phase aqueuse.

Dans les conditions décrites ci-dessus, le coefficient de partage D du DBP est toujours supérieur à 40.

EXEMPLE 2 : Utilisation d'une amine secondaire.

Dans cet exemple, on met en contact des solutions aqueuses contenant 0,1 mol.l^{-1} de $NaNO_3$ et $5{,}3.10^{-3}$ mol.l^{-1} de DBP, ayant des pH allant de 3 à 7, 1, avec une phase organique constituée de

nitrate de Genamine CS200 (Hoechst) en solution dans un mélange octanol n-dodécane à 18% d'octanol et 82% de dodécane. La génamine est un mélange d'amines secondaires contenant 51% d'amine à 12 atomes de carbone, 22% d'amine à 14 atomes de carbone, 11% d'amine à 16 atomes de carbone et 14% d'amine à 18 atomes de carbone. On réalise l'extraction comme dans l'exemple 1 mais en opérant à une température de 50°C.

Les coefficients de partage du DBP sont toujours supérieurs à 50 pour ces solutions.

EXEMPLE 3 : Utilisation d'un sel d'ammonium quaternaire.

On met en contact des solutions aqueuses ayant un pH allant de 2,5 à 12,5, contenant 0,1 mol.l^{-1} de $NaNO_3$ et 4,8.10^{-3} mol.l^{-1} de DBP avec une phase organique constituée de chlorure de tétraheptylammonium à une concentration de 0,4 mol.l^{-1} dans le mélange 18% d'octanol et 82% de n-dodécane.

On réalise la mise en contact pendant 5 min à la température de 20°C en utilisant des volumes égaux de phase aqueuse et de phase organique.

Le coefficient de partage du DBP est toujours supérieur à 40.

EXEMPLE 4 : Utilisation d'une amine tertiaire.

Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse contenant 5.10^{-3} mol.l^{-1} d'acide dibutylphosphorique (DBP) et 0,5 mol.l^{-1} de chlorure de sodium en utilisant comme phase organique de la triisooctylamine diluée à 0,44 mol.l^{-1} dans un mélange dodécane-octanol-1 à 16% en volume d'octanol-1.

On met en contact un volume de la solution aqueuse avec un volume de la phase organique pendant 5 minutes sous agitation, puis on laisse décanter les phases et on détermine les concentrations en acide dibutylphosphorique de la phase aqueuse et de la phase organique. On obtient ainsi la valeur du coefficient de partage D de l'acide dibutylphosphorique entre la phase aqueuse et la phase organique, celui-ci étant égal au rapport de la concentration en acide dibutylphosphorique de la phase organique à la concentration en acide dibutylphosphorique de la phase aqueuse.

Dans les conditions décrites précédemment, le coefficient de partage D de l'acide dibutylphosphorique est de 35.

EXEMPLE 5

On répète le même mode opératoire que dans l'exemple 4, mais la solution aqueuse de départ contient 0,5 mol.l^{-1} de nitrate de sodium au lieu du chlorure de sodium.

Dans ces conditions, le coefficient de partage D de l'acide dibutylphosphorique est de 30.

EXEMPLE 6

On répète le même mode opératoire que dans l'exemple 4, mais la solution aqueuse de départ contient 0,5 mol.l^{-1} de perchlorate de sodium au lieu du chlorure de sodium. Dans ces conditions, le coefficient de partage D est de 15.

EXEMPLE 7

On répète le même mode opératoire que dans l'exemple 4, mais la solution aqueuse de départ contient 0,5 mol.l^{-1} de sulfate de sodium au lieu du chlorure de sodium. Dans ces conditions, le coefficient de partage D de l'acide dibutylphosphorique est de 59.

Au vu de ces exemples, on constate que l'utilisation de triisooctylamine permet d'épurer à plus de 93% toutes les solutions traitées dans les exemples 4 à 7, la majorité étant épurée à plus de 95%.

EXEMPLE 8

On répète le mode opératoire de l'exemple 4, la solution aqueuse étant cette fois une solution contenant 0,45 mol.l^{-1} d'acide nitrique, 5,3 g.l^{-1} de plutonium trivalent, 0,1 mol.l^{-1} de nitrate d'hydrazinium et 5.10^{-3} mol.l^{-1} de DBP. On utilise une phase organique constituée de triisooctylamine à 0,44 mol.l^{-1} dans un mélange d'octanol et de n-dodécane contenant 16% en volume d'octanol.

Dans ces conditions, le coefficient de distribution du DBP est égal à 50 et celui du plutonium est égal à 0,06.

EXEMPLE 9

Dans cet exemple, on traite une solution aqueuse obtenue lors du lavage de tributylphosphate (TBP) utilisé dans un cycle de purification du plutonium et de l'uranium. Le lavage du TBP est réalisé avec une solution aqueuse carbonique obtenue par neutralisation partielle de l'hydrazine base par du CO_2. La solution aqueuse sortant de l'installation de lavage contient 4,78.10^{-3} mol.l^{-1} de dibutylphosphate et on ajuste son pH à une valeur de 6,8 par addition d'acide nitrique, puis on la traite, selon le procédé de l'invention, dans une installation d'extraction liquide-liquide à contre-courant comportant deux étages, en utilisant une phase organique comportant comme solvant un mélange de n-dodécane et d'octanol-1 à 16% en volume d'octanol-1, contenant 0,32 mol.l^{-1} de triisooctylamine et 0,12 mol.l^{-1} de nitrate de triisooctylammonium.

Dans cette installation, on utilise un rapport : débit aqueux/débit organique de 0,46 et l'on recueille à la sortie de l'installation une phase aqueuse dont la teneur en dibutylphosphate est de 0,08.10^{-3} mol.l^{-1}, ce qui correspond à un taux d'épuration de 98,4 %.

On remarque par ailleurs que le plutonium IV qui est présent en phase aqueuse, ne s'extrait pratiquement pas dans la phase organique, le coefficient de partage du plutonium étant inférieur à 1,2.10^{-2}. Aussi, la solution aqueuse épurée peut être recyclée pour des traitements ultérieurs de récupération de matière fissile.

Revendications

1. Procédé de récupération de composés organophosphorés acides et/ou d'ions organophosphate présents dans une solution

aqueuse, caractérisé en ce que l'on met en contact la solution aqueuse avec au moins un composé organique aminé peu soluble dans l'eau, choisi parmi les composés comportant au moins une fonction amine, les sels de ces composés aminés avec un acide et les sels d'ammonium quaternaire, et en ce que l'on sépare de la solution aqueuse le complexe formé par réaction des composés organophosphorés acides et/ou des ions organophosphate avec le ou les composés organiques aminés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique aminé est une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou un sel d'ammonium quaternaire.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé organique aminé est une trialkylamine.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'amine est partiellement ou totalement salifiée par un acide.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la trialkylamine est la triisooctylamine.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé organique aminé est dissous ou dilué dans un solvant organique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant organique est un mélange d'un hydrocarbure et d'un alcool.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant organique est un mélange de n-dodécane et d'octanol-1.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé organique aminé est fixé sur un support solide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les composés organophosphorés acides sont des acides mono ou dialkylphosphoriques.

11. Procédé de traitement d'effluents aqueux contenant des composés organophosphorés acides et/ou des ions organophosphate, caractérisé en ce qu'il consiste à extraire de ces effluents les composés organophosphorés acides et/ou les ions organophosphate par mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 40 2423

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	US-A-3 150 159 (SCHMITT) * Revendications 1,5 * ---	1-4,10, 11	G 21 F 9/06
A	FR-A-2 132 756 (USAEC) * Revendications 1,3,4 * ---	1-3,9	
A	FR-A-2 359 486 (GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG) * Revendication 1 * -----	1	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)

G 21 F
G 21 C
C 07 F
C 22 B

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	08-12-1987	NICOLAS H.J.F.

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

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)