RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 462 481**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 79 19609**

(54) **Procédé d'extraction liquide-liquide de métaux en solution aqueuse au moyen de dérivés organophosphorés.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 22 B 3/00; B 01 D 11/04.**

(22) Date de dépôt..... 30 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1971.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOCIETE FRANÇAISE DES PETROLES BP, résidant en France.

(72) Invention de : Gilbert Ventron.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à un procédé d'extraction de métaux sous fo me de sels métalliques en solution aqueuse.

Ce type de procédé classé dans l'hydrométallurgie est en train de prendre une place de plus en plus importante dans le traitement des minerais. Cette importance résulte notamment de la tendance irréversible de l'exploitation de minerais à faible teneur, et de la nécessité imminente du recyclage, de l'obligation d'exploiter des gisements de minerais composés d'oxyde et de sulfure ou encore de minerais complexes où les métaux intéressants sont associés. L'intérêt de tels procédés provient également du fait de l'existence de minerais à structure granulométrique trop fine pour être traité par des procédés classiques et de la nécessité de purifier de nombreux concentrès pyrométallurgiques ou de spécifications contraignantes pour certaines applications.

L'un des procédés utilisés actuellement pour extraire un métal de son minerai, consiste à le broyer dans une granulométrie adéquate, et à procéder ensuite à sa dissolution chimique , la liqueur de lixiviation, ainsi obtenue, est mise en contact avec une phase organique constituée par un extractant solubilisé dans un diluant. Les ions métalliques sont extraits par chélation, solvation ou échange d' ions suivant la nature de l'extractant utilisé.

L'extraction proprement dite est composée de deux opérations consistant à réaliser dans une première étape, un mélange aussi intime que possible des deux phases, ce qui favorise la complexation et le transfert du composé à extraire d'une phase à l'autre et à séparer au cours d'une seconde étape les deux phases par décantation naturelle ou forcée.

En général, les traitements auxquels est soumis le métal ainsi extrait, tels que électrolyse, cristallisation, nécessitent une extraction supplémentaire de ce dernier, de la phase organique, c'est ce qu'on appelle l'étape de désextraction ou encore en termes anglo-saxon, "stripping".

Les propriétés de l'agent complexant dans son utilisation en hydrométallurgie dépendent de la nature des deux phases en présence, mais également de la composition et de la structure moléculaire dudit agent. Les propriétés des complexes formés et la sélectivité de l'extractant dépendent en particulier de la structure moléculaire.

On sait également que les dérivés organophosphoriques de formule R_2OPOOH et organodithiophosphoriques de formule R_2 OPSSH forment des complexes avec de nombreux ions métalliques en milieu acide. Ils sont utilisés de ce fait comme agents complexants, notamment dans l'extraction sélective du nickel, de l'uranium, du zinc, du cobalt, etc

On sait par ailleurs qu'en modifiant la nature du radical R dans les composés des formules R_2POOH ou R_2 PSSH, on entraîne des variations de l'effet inductif de R sur les liaisons P = S et P = O, des variations de l'angle de liaison Z-P-Z ou Z désigne O ou S, et des variations de l'interaction entre l'agent complexant et le diluant, entre l'agent complexant et la phase aqueuse. Ces effets vont avoir des répercussions sur la stabilité du complexe métallique formée, sur les cinétiques des réactions de formation ou de dissociation des complexes, de transfert de masse, sur la solubilité de l'extractant dans les deux phases en présence sur la sélectivité etc...

Le résultat global de toutes ces interactions est difficile à prévoir, car certaines de ces interactions sont opposées. Seule l'expérimentation permet en définitive d'apprécier la valeur et l'efficacité d'un nouvel extractant ou de choisir sa structure en fonction du problème à traiter.

Il est par ailleurs souvent nécessaire de lixivier en milieu acide, de sorte qu'il est souhaitable d'utiliser dans un tel cas, les solutions d'attaque fortement acides en opérant parfois à température élevée et sous pression. Les solutions de lixiviation qui en résultent, utilisées jusqu'à présent présentent de nombreux inconvénients dans cette application, de sorte que l'on recherche à développer des extractants donnant de bons rendements, et capables de travailler dans ces conditions.

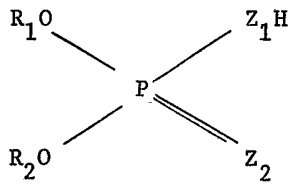
Il est enfin souhaitable dans certains cas, de pouvoir extraire outre le métal principal, d'autres métaux, contribuant à augmenter la rentabilité d'un procédé et à rendre possible l'exploitation d'un gisement qui ne serait pas suffisamment rentable, du fait de la seule extraction du métal principal.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'extraction de métaux sous forme de sels métalliques en solution aqueuse opérant par extraction liquide-liquide, par formation d'un complexe avec un agent complexant avec un extractant appartenant à la famille des acides organophosphoriques et/ou organothio- ou dithiophosphoriques.

Un autre objet de l'invention est constitué par les produits en résultant.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le procédé d'extraction d'ions métalliques contenus dans une solution aqueuse, selon l'invention, est caractérisé par le fait que l'on met en contact ladite solution aqueuse avec une phase organique contenant au moins un agent complexant insoluble dans l'eau et répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle Z1 et Z2 représentent un atome d'oxygène ou un atome de soufre et peuvent être identiques ou différents ;
R1 et R2 identiques ou différents représentent un radical dont le squelette est un groupement alkyle linéaire ou ramifié, cycloalkyle, aryle ou aralkyle comportant au moins un groupement attracteur d'électrons tels qu'un groupement halogène, nitro, cyano, hydroxy, amino, alcoxy.

Selon une réalisation préférée le groupement alkyle est constitué par une chaîne alkylée saturée linéaire ou ramifiée ; le groupement cycloalkyl comporte 3 à 10 atomes de carbone et peut comporter en plus des substituants susmentionnés des groupements alkyl; aryl désigne un groupement comportant notamment un noyau benzènique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle contenant de 1 à 10 atomes de carbone; halogène désigne de préférence fluor, chlore ou brome; le groupement alcoxy désigne un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et de préférence méthoxy ou éthoxy.

Des résultats plus particulièrement appréciables sont obtenus en utilisant les acides alcoxy ou halogéno (aryl substitué par alkyle) thio ou dithiophosphorique et halogéno (aryl substitué par alkyle) phosphorique.

Les composés utilisés selon l'invention sont connus en eux-mêmes et peuvent être préparés suivant des procédés classiques de préparation des acides organophosphoriques, organodithiophosphoriques ou organothiophosphoriques.

On peut préparer les acides dithiophosphoriques par action d'un alcool ou d'un phénol sur le pentasulfure de phosphore. Les acides thiophosphoriques peuvent être préparés par action du soufre sur un phosphure ou de la soude sur des dérivés chlorothiophosphates. Les acides phosphoriques peuvent être préparés par action d'un alcool ou phénol sur le pentaoxyde de phosphore, de l'eau en présence de brome et d'une amine tertiaire sur une phosphine ou d'un agent oxygénant puissant sur un acide dithiophosphorique.

Les extractants ainsi obtenus peuvent être purifiés grâce à des méthodes classiques de purification de chimie organique, mais peuvent être utilisés sous forme non purifiée, ce qui améliore sensiblement les cinétiques des réactions d'extraction et de désextraction ou les deux à la fois ainsi que les caractéristiques physiques des mélanges de phases (meilleure décantation et

meilleur transfert de phase).

Cette activité améliorée des dérivés phosphorés selon l'invention résulte probablement de la présence dans le milieu réactionnel de dérivés polaires ou solvatants tels que l'alcool en excès, des dérivés secondaires mono ou polyphosphorés. La possibilité d'utiliser le mélange réactionnel constitue un autre avantage de l'invention et permet de réduire le coût du procédé.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué à l'extraction de tout métal qui, dans les conditions de travail, c'est-à-dire en présence du solvant organique, dans les conditions de pH de la solution aqueuse, et en présence des anions, forme avec l'élément métallique un complexe stable qui se dissout dans le solvant organique ou s'associe totalement à celui-ci.

Comme solvant organique on peut utiliser tout solvant organique ou mélange de solvant organique, non miscible à l'eau et qui dans les conditions de pH choisies, est inerte à l'égard des acides, des sels métalliques et du composé utilisé comme agent extractant.

Les solvants plus particulièrement préférés sont des hydrocarbures aliphatiques, alicycliques et aromatiques tels que par exemple l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le xylène etc... des solvants chlorés tels que le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le perchloréthylène, etc... des cétones insolubles dans l'eau, les esters etc. Des solvants habituellement utilisés, seuls ou en un mélange, peuvent être des fractions pétrolières brutes ou traitées à haut point d'éclair, telles que le naphta léger, le naphta lourd, le kérosène, les solvants paraffiniques, les solvants naphténiques, etc.. tels que les produits de ce type existant dans le commerce.

La séparation de la phase aqueuse de la phase organique au cours du procédé selon l'invention est favorisée si l'on utilise un solvant de densité nettement différente de celle de la solution aqueuse.

La quantité de solvant organique utilisée peut varier dans une large gamme et est fonction de la quantité de métal à extraire et de la quantité d'extractant mise en oeuvre.

Le rapport volumique de la phase organique à la phase aqueuse peut varier entre 10/1 et 1/10 pour l'extraction et environ entre 1/5 et 50/1 pour la désextraction. Les gammes préférées selon l'invention sont comprises entre 5/1 à 1/2 pour l'extraction et 1/2 à 10/1 pour la désextraction.

Il est bien entendu possible d'améliorer encore les réactions d'extraction et de désextraction des métaux, dans le procédé

selon l'invention en y majoutant des additifs organiques polaires ou à effet solvatant tels que des phosphates ou thiophosphates, polyphosphates, des alcools, ou des additifs minéraux comme des sels neutres d'ammonium, de métaux alcalins ou alcalino terreux.

Le procédé selon l'invention peut être appliqué à des solutions aqueuses provenant de la lixiviation des minerais ou du traitement des déchets métalliques ou autres résidus contenant des métaux résultant par exemple d'une attaque par un acide comme l'acide sulfurique, sulfureux, chlorhydrique. On préférera utiliser les acides phosphoriques en cas d'attaque nitrique concentrée. Le procédé peut également s'appliquer aux liqueurs usées contenant des métaux et provenant d'opérations électrolytiques ou chimiques.

L'extraction et la désextraction des ions métalliques peuvent être effectuées dans des installations classiques d'extraction liquide-liquide, et on peut utiliser des colonnes pulsées pour le traitement direct (sans filtration) des solutions de lixiviation ou des extracteurs centrifuges ou des colonnes d'extraction classiques. On préfère selon l'invention un appareil du type mélangeur-décanteur, ayant une chambre de mélange dans laquelle les deux liquides sont intimement mélangés à l'aide d'un système d'agitation adapté et une chambre de séparation dans laquelle les deux liquides peuvent être séparés du fait de leur différence de densité.

L'extraction et la désextraction ont lieu principalement à la température ambiante, mais suivant le métal à extraire ou les métaux antagonistes présents, il peut être souhaitable, surtout au cours de la désextraction de travailler à une température légèrement différente à la température ambiante telle que comprise entre 5 et 75°C.

La pression de travail est en général la pression atmosphérique, mais il est également possible de travailler sous une pression de 1 à 5 bars.

Le pH des solutions aqueuses est acide et il est de préférence inférieur à 3.

Ce procédé peut notamment être utilisé pour l'extraction du nickel, cuivre, uranium, molybdène, plomb, cadmium, cobalt, fer, zinc vanadium, étain, tungstène.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

La solution aqueuse de départ contient 5g/l de nickel sous forme de sulfate. Cette teneur est voisine de celle rencontrée dans les liqueurs de lixiviation des latérites nickelifères de Nouvelle Calédonie.

Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique est voisin de 1.

La solution organique est constituée par un mélange d'hydrocarbures. Ce diluant a une densité à 15°C de 0,895 et un point éclair supérieur à 65°, sa teneur en aromatiques est supérieure à 97% en poids.

Le rapport volumique de la phase organique sur la phase aqueuse est égal à 1 dans le cas de l'extraction.

On utilise le mélange réactionnel résultant de la préparation du composé de formule $(RO)_2$ PSSH dans lequel R désigne le groupement chloro-4 phényl.

L'acide diparachlorophényl dithiophosphorique est préparé suivant le procédé suivant :

124 g de parachlorophénol sont introduits dans un réacteur muni d'une agitation vigoureuse et d'un reflux.

On ajoute pendant 1 heure 49g de pentasulfure de phosphore après avoir porté le ballon à un température de 150°C. On arrête la réaction après lheure d'agitation à 150°C. Après filtration on obtient un produit de synthèse brut.

Ce produit de synthèse est un mélange contenant quatre produits majoritaires

- le phénol n'ayant pas réagit ROH 10 %
- l'acide dithiophosphorique $(RO)_2P(S)SH$ 75 %
- le diacide terthiophosphorique $RO\,P(S)(SH)_2$ 8 %
- le phosphate trisubstitué $(RO)_3PS$ 7 %

La teneur en acide dithiophosphorique du solvant est de 43g/l.

La phase aqueuse (250ml) contenant le sel de nickel est placée dans une ampoule à décanter équipée d'un agitateur à palettes. Au temps zéro, on ajoute la phase organique (250ml) contenant l'extractant. Les phases sont alors agitées. Les analyses par absorption atomique du nickel contenu dans la phase aqueuse permettent de suivre l'extraction du métal en fonction du temps. Au bout d'un temps "teq" = 10mn on atteint l'équilibre d'extraction.

Le rendement d'extraction qui correspond à la quantité de nickel extrait par rapport à la quantité de nickel initialement présent dans la solution aqueuse ramenée à cent est égal à 74%.

On effectue la désextraction, en mettant en contact 250ml de la phase organique ainsi obtenue pendant 10mn avec HCl 10 N dans un rapport de volume de 5 : 1. Le rendement de désextraction est égal à 99%.

EXEMPLES 2 à 9

En opérant comme décrit dans l'exemple 1 et en utilisant également le mélange réactionnel résultant de la préparation du dérivé de l'acide dithiophosphorique, les résultats sont les suivants :

TABLEAU 1

Ex	Extractant $(RO)_2$ PSSH Nature du radical R	Teneur en extractant g/1	Extraction ℓ %	Extraction teq
2	chlorobutyl	32g/1	55	10 mn
3	dichloro-2,4 phenyl	40g/1	51	∠ 20 s
4	trichloro-2,4,5 phenyl	41g/1	45	∠ 20 s
5	chloro-4 methyl-3 phenyl	52g/1	63	∠ 20 s
6	chloro-4 methyl-2 phenyl	46g/1	59	∠ 30 s
7	chloro-4 isopropyl-2 methyl-5 phenyl	60g/1	64	5 mn
8	bromo 4 phényl	18g/1	20	-
9	méthoxy 4 phényl	72g/1	48	

EXEMPLE 10

Une série d'extractions liquide-liquide ont été effectuées dans les conditions indiquées dans l'exemple 1 mais avec un extractant purifié : l'acide dichloro-2,4 phenyldithiophosphorique.

Pour une teneur en extractant de 47g/1 le rendement d'extraction est de 78% et le rendement de desectraction est de 21%.

EXEMPLE 11

Une série d'extractions liquide-liquide ont été effectuées sur des solutions monométalliques sulfuriques contenant 1 à 5g/1 de métal à pH 1. Le diluant organique est un hydrocarbure teneur en aromatique > 93%. Les extractants utilisés sont des composés de synthèse non purifiés. La phase aqueuse (25ml) et la phase organique (25ml) sont mélangées dans des ampoules à décanter placées sur un agitateur mécanique.

Pour la désextraction le rapport volumique phase organique/phase aqueuse est 5/1. l'opération est conduite à partire de 25ml de phase organique chargée qui est mise en contact de la même façon que précèdemment avec la phase aqueuse.

TABLEAU II

métal	extractant $(RO)_2$ PSSH nature du radical R	teneur en extractant g/l	extraction ℓ %	desextraction ℓ %
Cuivre 3g/l	chloro-4 phenyl	21	60	80
5g/l	trichloro-2,4,5 phenyl	94	98	nd
5g/l	chloro-4 methyl-3 phenyl	52	76	36
5g/l	chloro-4 isopropyl-2 methyl-3 phenyl	64	80	2,5
Uranium 1g/l	chloro-4 methyl-3 phenyl	1	20	100

EXEMPLE 12

En opérant dans les conditions de l'exemple 12, et en utilisant le produit réactionnel utilisé dans l'exemple 1, pour procéder à l'extraction de molybdène, de plomb , de cadmium ou de l'étain.

TABLEAU III

métal	Extractant $(RO)_2PSSH$ - nature du radical R	teneur en extractant g/l	extraction %
Molybdène 0,89 g/l	chloro-4 phenyl	1	5
Plomb 1g/l	chloro-4 phenyl	4	98
Cadminum 1g/l	chloro-4 phenyl	6	98
Etain 1g/l	chloro-4 méthyl-3-phényl	4,5	52

EXEMPLE 13

Des traitements identiques à ceux de l'exemple 3 ont été effectués sur des solutions sulfuriques bimétalliques.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

couple de métaux	Extractant $(RO)_2PSSH$ nature de R	pH	teneur en extractant g/l	EXTRACTION phase org.		EXTRACTION phase aq.		DESEXTRACTION phase org.		DESEXTRACTION phase aq.		Pureté après désextraction
Ni(5g/l)/ Co (1g/l)				Ni g/l	Co g/l	Ni g/l	Co g/l	Ni g/l	Co g/l	Ni g/l	Co g/l	Ni%
	Chloro 4 phenyl-	1	45	3,7	< 0,05	1,3	> 0,95	0,6	< 0,05	15,5	< 0,01	99,9
	" "	3	34	2,8	0,5	2,2	0,5	1,88	0,49	4,62	0,05	98,9
	Trichloro-2,4,5 phenyl-	1	51	2,4	0,5	2,6	0,5	1,8	0,6	2,94	0,01	> 99,7
	Chloro-4 methyl-3 phe.	1	28	1,7	0,2	3,3	0,8	1,1	0,19	3	0,05	98,4
	"	2	28	0,9	0,1	4,1	0,9	0,2	0,09	3,5	0,05	98,6
	"	3	45	2,5	0,5	2,5	0,5	1,8	0,49	3,5	0,05	98,6
Cu(3g/l)/ Fe (2g/l)				g/l Cu	g/l Fe	g/l Cu	g/l Fe	g/l Cu	g/l Fe	g/l Cu	g/l Fe	Cu %
	Chloro-4 phenyl-	1	34	2,9	0,05	0,1	1,95					
	"	2	9	0,8	< 0,01	2,2	> 1,99	0,1	< 0,01	3,5	< 0,01	> 97,7
	"	3	9	0,9	< 0,01	2,1	> 1,99	0,1	< 0,01	4	< 0,01	> 99,7
	Chloro-4 methyl-3 phenyl -	1	7	0,5	< 0,01	2,5	> 1,99	0,41	< 0,01	0,45	< 0,01	> 97,8
	Trichloro-2,4,5-	1	26	1,5	< 0,01	1,5	> 1,99	0,45	< 0,01	5,25	< 0,01	> 99,8
Ni (5g/l) / Zn (1g/l)				g/l Ni	g/l Zn	g/l Ni	g/l Zn	g/l Ni	g/l Zn	g/l Ni	g/l Zn	Zn %
	Chloro-4 phenyl-	1	1,8	< 0,01	0,11	> 4,9	0,89	< 0,01	0,01	< 0,01	0,5	> 99,8
	"	2	1,8	< 0,01	0,16	> 4,9	0,84	< 0,01	0,06	< 0,01	0,5	> 99,8
	Chloro-4 isopropyl-2 methyl-3 phenyl-	1	3	< 0,01	0,08	> 4,9	0,92	< 0,01	0,07	< 0,01	0,05	> 83
	"	2	3	< 0,01	0,2	> 4,9	0,8	< 0,01	0,1	< 0,01	0,5	> 98

2462481

EXEMPLE 14

En procédant de la même façon que celle indiquée dans l'exemple 13 avec une solution sulfurique bimétallique on obtient les résultats suivants

TABLEAU V

Couple de métaux	Extractant $(RO)_2$ PSSH nature de R	pH	teneur en extractant g/l	EXTRACTION phase org. g/l		Phase aq. g/l	
Pb(1g/l)/Zn (1g/l)				Pb	Zn	Pb	Zn
	Chloro-4 phenyl-	1	11	> 0,98 *	0,64	< 0,02	0,36
Zn(1g/l)/Cd(1g/l)				Cd	Zn	Cd	Zn
	Chloro-4 phenyl-	1	14	> 0,995 *	0,7	< 0,005	0,3
W (1g/l)/Sn (1g/l)		1		W	Sn	W	Sn
	chloro-4 phényl		11g/l	0,8 <	0,1	0,2 >	0,9

* le complexe est insoluble dans les deux phases et précipite.

EXEMPLE 15

Une extraction liquide-liquide a été effectuée sur une solution quaternaire d'ions métalliques : Cu (1g/l) - Co (1g/l) - Zn (1g/l) - Ni 5g/l).

Le produit brut de réaction utilisé est le produit de réaction entre P_2S5 et le parachlorophenol.

L'extractant contient essentiellement de l'acide diparachlorophenyl dithiophosphorique. La concentration de l'extractant est de 11g/l.

Les conditions opératoires sont celles décrites dans l'exemple 3 (pour le diluant , pH = 1, phase organique/phase aqueuse = 1/1).

Les résultats sont les suivants :

TABLEAU VI

Phase \ Métal	Ni	Cu	Co	Zn
Extrait	0,1	0,99	0,1	0,1
Raffinat	4,9	0,01	0,9	0,9

L'extrait est constitué par la phase organique et le raffinat par la phase aqueuse.

EXEMPLE 16

Les résultats obtenus avec des acides organophosphoriques dans des conditions opératoires identiques à celles décrites dans l'exemple 3 sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU VII

RO_2 POOH Signification deR	Métaux	Extractant g/l	Rendement après 10mn d'agitation
chloro-4-phényl-	Pb 1g/l	1g/l	40%
Chloro-4 isopropyl-2 méthyl-3 phényl-	Mo 0,78g/l	8g/l	82%
Chloro-4 méthyl-3 phényl-	V 1g/l	4g/l	99%
Chloro-4 isopropyl-2 méthyl-3 phenyl-	V 1g/l	8g/l	37%

L'acide diparachlorophényl phosphorique utilisé ci-dessus peut être préparé de la façon suivante :

67g de parachlorophénol sont introduits dans un ballon agité muni d'un reflux et chauffé à 150-160°C, on ajoute 14 g de pentaoxyde de phosphore lentement pendant deux heures le produit ensuite filtré conduit au produit brut.

Suivant l'appareillage utilisé, on a parfois intérêt à dissoudre le pentaoxyde de phosphore dans un solvant approprié et d'ajouter l'alcool après avoir porté la température aux environ de 170-180°C.

EXEMPLE 17

L'acide de formule $(RO)_2PSOH$ dans laquelle R désigne le groupement chloro-4 méthyl-3-phényl est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant respectivement du nickel, du cuivre et du molybdène dans les proportions et les conditions indiquées dans le tableau VIII suivant

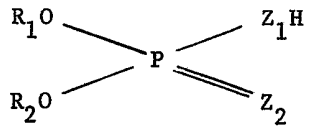
TABLEAU VIII

METAL	Extractant $(RO)_2PSOH$ nature du radical R	teneur en extractant	Extractant %
Ni 5g/l	chloro-4 méthyl-3 phényl	52g/l	61 %
Cu 5g/l	chloro-4 méthyl-2 phényl	54g/l	72%
Mo 0,63g/l	chloro-4 méthyl-3 phényl	52g/l	98 %

On obtient également de bons résultats en utilisant à la place de cet acide l'acide diparachlorophényl thiophosphorique obtenu suivant le procédé suivant : 46g de chlorothiophosphate sont dissous dans l'éthanol et chauffé à on ajoute en deux heures 150ml d'une solution (0,12M) de potasse, l'acide obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction liquide-liquide de métaux en solution aqueuse, caractérisé par le fait que l'on met en contact ladite solution aqueuse avec une phase organique contenant au moins un agent complexant insoluble dans l'eau et répondant à la formule générale



dans laquelle Z1 et Z2 représentent un atome d'oxygène ou un atome de soufre et peuvent être identiques ou différents :
R1 et R2 identiques ou différents représentent un radical dont le squelette est un groupement alkyle linéaire ou ramifié, cycloalkyle, aryle ou aralkyle comportant au moins un groupement attracteur d'électrons.

2. Procédé d'extraction selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le groupement attracteur d'électrons est choisi parmi les groupements : halogène, nitro, cyano, hydroxy, amino, alcoxy.

3. Procédé d'extraction selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le groupement attracteur d'électrons est un atome de chlore.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le complexant est choisi parmi les acides halogéno ou alcoxy (aryl substitué par alkyl) thio ou dithiophosphorique et halogéno (aryl substitué par alkyle) phosphorique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on utilise le milieu réactionnel résultant de la préparation des extractants tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que les solvants sont choisis parmi les hydrocarbures aliphatiques, alicyliques et aromatiques, les solvants chlorés, les cétones insolubles dans l'eau, les esters, ou des fractions pétrolières brutes ou traitées, à haut point éclair.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait quele rapport volumique de la phase organique à la phase aqueuse est compris entre 10/1 et 1/10 pour la phase d'extraction et qu'il est compris entre 1/5 et 50/1 pour la désextraction.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on additionne au solvant organique des additifs organiques polaires ou à effet solvatants ou minéraux.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que lesdits additifs sont choisis parmi les phosphates, thiophosphates, polyphosphates, des alcools et que les additifs minéraux sont choisis parmi les sels neutres d'ammonium, des métaux alcalins ou alcalinoterreux.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le pH de solution aqueuse est acide et de préférence inférieur à 3.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'on opère à une température de 5 à 75°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l'on travaille à une pression de 1 à 5 bars.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que la solution contient un ou plusieurs métaux choisis parmi le nickel, le cuivre, l'uranium, le molybdène, le plomb, le cadmium, le cobalt, le fer, le zinc, le vanadium, l'étain et le tungstène.