

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 465 687

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 79 23517

⑤④ Procédé de récupération globale de l'uranium, des terres rares, du thorium et de l'yttrium contenus dans une solution acide.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 01 G 43/00; C 01 B 25/46; C 01 F 15/00, 17/00.

②② Date de dépôt..... 21 septembre 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° 13 du 27-3-1981.

⑦① Déposant : SOCIETE RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

⑦② Invention de : Alain Lévêque et Dominique Foraison.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bernard Robineau, Service Brevets Chimie et Polymères Rhône-Poulenc,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE DE RECUPERATION GLOBALE DE L'URANIUM, DES TERRES
RARES, DU THORIUM ET DE L'YTTRIUM CONTENUS DANS
UNE SOLUTION ACIDE

5 La présente invention concerne un procédé de récupé-
ration globale de l'uranium, des terres rares, du thorium
et de l'yttrium contenus dans une solution acide et elle
concerne plus particulièrement la récupération globale
de ces métaux d'une solution aqueuse d'acide phosphorique
10 de voie humide par extraction liquide-liquide.

On connaît depuis longtemps, notamment par les tra-
vaux de United States Atomic Energy Commission (USAEC), la
récupération de l'uranium et d'autres espèces métalliques,
à partir d'une solution aqueuse acide les contenant, au
15 moyen d'extractions liquide-liquide, faisant appel en gé-
néral à des extractants cationiques, le plus souvent dissous
dans un diluant organique inerte. Ce faisant, l'uranium
et d'autres espèces métalliques sont extraits plus ou
moins sélectivement de la phase aqueuse dans la phase or-
20 ganique selon l'extractant choisi, la phase aqueuse de
départ et les conditions opératoires, ce après quoi la
phase organique enrichie en espèces métalliques est trai-
tée selon des procédés physicochimiques (précipitation,
régénération aqueuse ou deuxième cycle d'extraction etc..)
25 pour en récupérer les métaux valorisables.

Les solutions aqueuses de départ sont constituées
soit d'un acide phosphorique de voie humide obtenu en gé-
néral par attaque des roches phosphates par l'acide sulfu-
rique soit d'une solution nitrique obtenue par attaque de
30 combustibles nucléaires usés d'où l'on récupère l'uranium
et le cas échéant les uranides.

Il est également connu que certains minerais, comme
par exemple les apatites, contiennent en plus de l'ura-
nium, des quantités non négligeables d'yttrium, de tho-
rium et des métaux des terres rares qu'il est judicieux
35 de pouvoir extraire et valoriser conjointement à l'uranium
à partir des solutions aqueuses d'attaque de ces minerais.

La condition nécessaire et industriellement indispen-

ble pour un procédé de récupération des espèces précédentes et de l'uranium par un procédé d'extraction liquide-liquide, compte tenu des concentrations faibles de ces espèces dans les solutions aqueuses d'attaque des minerais et par conséquent des volumes importants mis en jeu pour une production industrielle, est de pouvoir les récupérer simultanément au moyen d'une étape unique d'extraction avec un taux d'épuisement élevé de la phase aqueuse dans les différentes espèces. C'est-à-dire qu'il y a lieu de disposer d'un extractant puissant et non sélectif des espèces. Après quoi, l'on récupère les métaux par des méthodes conventionnelles de précipitation ou de réextraction et l'on sépare les différentes espèces par des procédés à partir de concentrés solides ou liquides ne nécessitant pas d'appareillages ou d'installations de taille importante.

De plus, il est connu que les solutions acides résultant de l'attaque des minerais, comme c'est notamment le cas de l'acide phosphorique de voie humide, contiennent des quantités importantes de fer pouvant aller jusqu'à 10 g/litre. Il importe donc qu'en plus d'un pouvoir extractant fort et non sélectif pour l'uranium, le thorium, les terres rares et l'yttrium, un agent d'extraction choisi pour le procédé d'extraction de ces espèces, présente un pouvoir extractant relativement faible pour le fer de sorte qu'il soit peu extrait et ne gêne pas les opérations subséquentes de récupération et de séparation.

Enfin, l'extractant recherché doit satisfaire à trois conditions supplémentaires, à savoir

a) qu'il soit associé à un diluant inerte choisi pour constituer une phase organique d'extraction homogène et dont la concentration en agent extractant soit la plus élevée possible afin d'augmenter la capacité d'extraction de la phase et compatible avec les caractéristiques hydrodynamiques requises,

b) qu'il soit stable au contact des acides forts tels que les acides phosphorique, sulfurique, fluorhydrique

etc... ceci afin de conserver son pouvoir extractant et de pouvoir le recycler pendant des périodes prolongées et,

5 c) qu'il présente la sélectivité la plus faible vis à vis des éléments du groupe des terres rares.

Or, à bien des égards, les extractants connus et utilisés dans la technique ne satisfont pas à l'ensemble des conditions requises pour un procédé d'extraction
10 global de l'uranium, du thorium, de l'yttrium et des terres rares. C'est ainsi que le mélange synergique d'extraction constitué par l'acide di-(-2 éthyhexyl)phosphorique (HDEHP) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) tel qu'utilisé par HURST et CROUSE dans le brevet US 3 711 591
15 extrait bien l'uranium au degré d'oxydation VI et les éléments les plus lourds de la série des terres rares mais n'est pas apte à extraire la totalité des terres rares. D'autre part, ce mélange extractif n'extrait pas l'uranium au degré d'oxydation IV ce qui nécessite dans
20 certains cas, une oxydation préalable de la solution aqueuse de départ.

Il est également connu que l'on peut extraire l'uranium IV contenu dans une solution aqueuse acide au moyen d'un mélange d'acide octylphényl phosphorique (MOPPA) et
25 d'acide di(octylphényl) phosphorique (DOPPA) dissous dans un solvant aliphatique (voir à ce sujet le brevet US 3 835 214) . Toutefois, la mise en oeuvre de ce mélange au plan industriel présente certaines difficultés liées au fait que la phase extractive perd peu à peu sa capaci-
30 té d'extraction et l'on est conduit à réajuster périodiquement la composition du mélange.

Il n'y a également pas d'enseignement sur la possibilité d'extraire et de récupérer les terres rares, l'yttrium et le thorium au moyen d'un tel mélange.

35 Il existe donc un besoin pour un procédé continu d'extraction globale de l'uranium, du thorium, de l'yttrium et des terres rares, avec un épuisement substantiel de la phase aqueuse de départ au moyen d'une phase

organique stable.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé continu de récupération globale de l'uranium IV et/ou VI, des terres rares, du thorium et de l'yttrium contenus dans une solution acide et plus particulièrement la récupération globale des espèces précédentes d'une solution aqueuse d'acide phosphorique de voie humide par extraction liquide-liquide, au moyen d'une phase organique ce par quoi l'on récupère une phase organique contenant les espèces précédentes et une phase aqueuse acide épuisée.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de récupération des espèces précédentes comprenant en plus le traitement de la phase organique contenant les éléments précédents au moyen d'une phase aqueuse de précipitation, ce par quoi l'on récupère les espèces précédentes sous la forme de sels insolubles.

Dans son aspect le plus général, le procédé de l'invention comprend le traitement d'une phase aqueuse acide contenant de l'uranium, du thorium, de l'yttrium et des terres rares au moyen d'une phase organique homogène comprenant un acide dialkylphényl phosphorique substantiellement exempt du dérivé monoalkylphényl phosphorique et un solvant inerte choisi parmi des composés aliphatiques et des composés aromatiques, utilisés seuls ou en mélange, et comprenant le cas échéant, un dérivé solvatant (modificateur) choisi parmi des oxydes de trialkylphosphine, des phosphinates d'alkyle, des phosphonates d'alkyle, des phosphates d'alkyle et des alkylsulfoxydes, ce par quoi, en tant que résultat on recueille une phase aqueuse acide substantiellement épuisée et une phase organique chargée en uranium, thorium, yttrium et terres rares.

L'invention comprend en outre un procédé de récupération des espèces métalliques contenues dans la phase organique précédente caractérisé en ce que la phase organique chargée est traitée au moyen d'une phase aqueuse d'acide fluorhydrique dans une solution d'acide fort

choisi parmi l'acide phosphorique et l'acide sulfurique, ce par quoi l'on précipite dans la phase aqueuse les espèces métalliques sous la forme de sels, que l'on sépare .

5 La phase aqueuse de départ contient un acide minéral fort tel que l'acide phosphorique, sulfurique, chlorhydrique et les espèces métalliques recherchées à l'état de traces (la concentration habituelle en uranium est comprise entre 50 et 200 ppm et la concentration en terres
10 rares, yttrium et thorium comprise entre 100 et 2000 ppm). Un exemple typique d'une telle phase est l'acide phosphorique brut de voie humide obtenu par attaque des apatites par de l'acide sulfurique et filtration du gypse. En général, la solution brute subit un prétraitement destiné à
15 la clarifier et à faciliter sa mise en oeuvre lors de l'extraction ultérieure. La teneur pondérale en P_2O_5 est habituellement comprise entre 25 et 40 % .

La phase organique d'extraction utilisée dans la présente invention comprend comme extractant un acide
20 di(alkylphényl)phosphorique. Par groupement alkylphényl dans l'acide précédent, on entend un groupement dans lequel le radical alkyle est un radical aliphatique à chaîne droite ou ramifiée contenant de quatre à douze atomes de carbone. De préférence le radical alkyle est le
25 radical octyle, plus particulièrement le radical 1, 1, 3,3 tétraméthylbutyle de préférence en position 4. L'invention n'est pas limitée à l'utilisation d'un seul acide di(alkylphényl)phosphorique mais elle comprend en outre l'utilisation d'un de leurs mélanges.

30 La phase organique d'extraction comprend en outre un solvant inerte choisi parmi des composés aliphatiques tels que, par exemple, l'heptane, le dodécane, l'hexane et les coupes pétrolières du type kérosène, des composés aromatiques tels que, par exemple, le benzène, le toluène,
35 l'éthylbenzène, le xylène et les coupes du type Solvesso (marque déposée de la Société EXXON) utilisés seuls ou en mélange.

Le solvant organique inerte sera choisi en fonction de la nature chimique de la chaîne aliphatique de l'agent d'extraction. C'est ainsi que dans le cas où l'on fait utilisation de l'acide di(octylphényl) phosphorique (DOPPA) d'une solubilité limitée dans les hydrocarbures aliphatiques (par exemple sa solution saturée à 20°C dans le kérosène contient moins de 0,1 mole par litre), il y a lieu d'accroître cette solubilité dans la phase organique qui est nécessaire à l'obtention de conditions industrielles d'extraction, par utilisation d'un mélange hydrocarbure aliphatique - hydrocarbure aromatique. Toutefois, dans ce cas précis, les coefficients de partage des espèces recherchées subissent une diminution sensible lorsque le rapport pondéral hydrocarbure aromatique/hydrocarbure aliphatique du diluant augmente.

D'une manière générale, le choix de la concentration en acide di(alkylphényl)phosphorique dans la phase organique et du rapport pondéral du diluant aromatique ou diluant aliphatique résultera d'un compromis prenant en compte la solubilité de l'acide di(alkylphényl)phosphorique considéré dans le système et les coefficients de partage respectifs des différentes espèces entre la phase organique et la phase aqueuse.

Dans la pratique, la concentration en acide di(alkylphényl)phosphorique est comprise entre 0,1 M et 1 M, de préférence voisine de 0,5 M, et le rapport pondéral diluant aromatique/diluant aliphatique, dans le cas où il est nécessaire d'ajouter un diluant aromatique, est compris entre 0,01 et 100, de préférence voisin de 1.

De plus, afin d'améliorer la solubilité de l'extractant dans un mélange de diluants et de produire un effet favorable d'extraction sur les espèces recherchées, la demanderesse a trouvé qu'il était judicieux d'ajouter à la phase organique un agent solvatant (modifieur) choisi parmi des oxydes de trialkylphosphine, des phosphinates d'alkyle, des phosphonates d'alkyle, des phosphates d'alkyle et des alkylsulfoxydes. On préfère utiliser dans la

pratique l'oxyde de trioctylphosphine, le dibutyl butyl phosphonate ou le phosphate de tributyle. La teneur pondérale en modifieur dans la phase organique est comprise entre 1 et 30 % en poids, de préférence voisine de 5 % .

La phase organique extractive précédemment décrite présente vis à vis de l'uranium, du thorium, de l'yttrium et des terres rares, un pouvoir extractant élevé. De plus, il a été trouvé que ladite phase d'extraction est opérante sur des solutions aqueuses acides quel que soit le pouvoir de réduction de ces solutions aqueuses, c'est-à-dire notamment, quel que soit le degré d'oxydation de l'uranium (U_{IV} ou U_{VI}). En particulier, on peut traiter des solutions contenant à la fois $U_{(IV)}$ et $U_{(VI)}$. Toutefois, en vue d'une meilleure séparation d'avec le fer, on peut préférer opérer sur une phase aqueuse initiale réduite de sorte que le fer soit à la valence deux, moins extractible, ce qui a de plus pour conséquence d'augmenter de façon appréciable les coefficients d'extraction des éléments recherchés.

Le rapport des débits de la phase aqueuse à la phase organique lors de la mise en contact n'est pas critique et il est généralement compris entre 0,1 et 20 , de préférence entre 1 et 5 .

La température pour la mise en contact n'est pas critique pourvu que les extractants soient solubles dans les diluants . Habituellement on opère entre 15°C et 60°C de préférence au voisinage de 40°C .

La mise en contact se pratique dans des appareils bien connus dans la technique tels que des mélangeurs-décanteurs disposés en batteries à plusieurs étapes, des colonnes garnies ou pulsées, le contact étant à co-courant ou à contre-courant. On obtient de la sorte un épuisement substantiel de la phase aqueuse en uranium, thorium, yttrium et terres rares.

Le procédé de l'invention comprend également le traitement de la phase organique précédente contenant les

espèces recherchées afin de les récupérer sous forme concentrée. Compte tenu du fort pouvoir extractant de la phase organique, on réalise une réextraction efficace des 5 espèces par précipitation par l'acide fluorhydrique en milieu aqueux très acide. Des acides convenant bien pour cette étape sont particulièrement les acides sulfurique, phosphorique, etc... Toutefois, l'acide phosphorique est préféré pour son efficacité et compte tenu des propriétés 10 hydrodynamiques de la solution HF-H₃PO₄. De préférence, la concentration en H₃PO₄ est comprise entre 30 et 60 % en P₂O₅, plus particulièrement entre 45 et 55 % de P₂O₅ et la concentration en HF comprise entre 3 et 10 % en poids.

15 Ce faisant, on précipite un mélange de sels des espèces précitées que l'on isole de la phase aqueuse et qui constitue la production. La séparation des espèces entre elles est réalisée dans une étape ultérieure par des moyens connus et ne fait pas partie de l'invention.

20 La réextraction se pratique sur des appareils bien connus de contact liquide-liquide à une température comprise entre 20°C et 60°C. Après séparation de la phase organique et de la phase aqueuse chargée en précipité, la phase organique est recyclée à l'extraction. De même, la 25 phase aqueuse, après séparation du précipité et après avoir été rechargée en HF et H₃PO₄, est recyclée à la réextraction.

Dans un premier mode de réalisation opérant sur une solution aqueuse initiale préalablement réduite et contenant l'uranium au degré d'oxydation IV, la zone de réextraction est un appareil à un seul étage. Ce mode de mise 30 en oeuvre est illustré sur la figure 2 (exemple 8).

Dans un deuxième mode de réalisation opérant sur une solution aqueuse initiale dans laquelle l'uranium est pré- 35 sent au degré d'oxydation VI ou bien VI et IV la réextraction se pratique dans une zone à un seul étage au moyen d'une solution aqueuse de réextraction contenant l'acide fluorhydrique, l'acide phosphorique et, en plus,

un agent réducteur pour l'uranium VI, tel que des ions fer II, ce par quoi l'on précipite les espèces recherchées sous forme de sels. Ce mode de réalisation est illustré 5 sur la figure 3 (exemple 9) .

Dans un troisième mode de réalisation, opérant sur une solution aqueuse initiale contenant l'uranium au degré d'oxydation VI ou bien VI et IV, la réextraction se pratique en deux temps. Dans une première zone de réextrac- 10 tion, comportant habituellement un étage, la solution organique initiale est mise en contact avec une première solution aqueuse contenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphorique ce par quoi l'on précipite sous forme de sels l'yttrium, les terres rares , le thorium 15 et une partie de l'uranium.

Ensuite, la phase organique partiellement épuisée alimente une deuxième zone de réextraction généralement à un seul étage où elle est mise en contact avec une deuxième solution aqueuse d'acide fluorhydrique et d'acide phosphorique 20 contenant en plus un réducteur pour l'uranium VI , tel que des ions fer II, ce par quoi le reste de l'uranium VI contenu dans la phase organique sortant de la première zone est réduit, extrait et précipité sous forme de sel d'uranium IV avec une efficacité élevée d'épuisement. Ce 25 mode de réalisation est représenté sur la figure 1 (exemple 7).

Le procédé de l'invention s'applique particulièrement bien à la récupération non sélective des espèces précitées contenues dans un acide phosphorique brut de voie humide 30 au moyen d'un seul traitement par extraction liquide-liquide suivi d'une précipitation ce par quoi l'on obtient un mélange concentré solide des différentes espèces.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif les pourcentages étant exprimés en poids sauf indication 35 contraire.

Exemple 1 :

On fournit dans cet exemple les coefficients de partage des espèces recherchées (rapports de concentrations

des espèces entre la phase organique et la phase aqueuse).

On met en contact un litre d'acide phosphorique brut de voie humide non réduit, titrant 30 % de P_2O_5 et contenant 135 mg/l d'uranium VI, 0,350 g/l de terres rares exprimées sous forme d'oxydes des terres rares Tr_2O_3 (3 mg/l Eu_2O_3 , 150 mg/l Y_2O_3), 2 mg/l de thorium IV et 7 g/l de fer III, avec un litre d'une phase organique constituée de 36 % de Solvesso (hydrocarbure aromatique 10 marque commerciale de la Société EXXON), 36 % de Kérosène, 23 % de DOPPA contenant moins de 1 % de MOPPA, 5 % d'oxyde de trioctylphosphine, à température ambiante. Les coefficients de partage sont les suivants :

$$\begin{array}{rcl}
 P_{Th^{4+}} & > & 10 \\
 P_{U(VI)} & = & 6 \\
 P_{Y_2O_3} & = & 10 \\
 P_{Eu_2O_3} & = & 1,2 \\
 P_{Fe} & = & 0,4
 \end{array}$$

20 Exemple 2 :

On réalise la mise en contact des solutions aqueuse et organique de l'exemple 1 à contre courant dans un appareil d'extraction comportant six mélangeurs-décanteurs à 20°C dans un rapport volumique des phases de 1. Après 25 séparation des phases, on récupère de la sorte, dans la phase organique, plus de 99 % de l'uranium, 83 % des terres rares (dont plus de 95 % dans le cas de l'euporium et de l'yttrium), 99 % du thorium et 30 % du fer contenus initialement dans la phase aqueuse.

30 Exemple 3 :

On réalise l'expérience de l'exemple 1, en opérant cette fois sur l'acide phosphorique brut préalablement réduit par du fer métal.

Après contact des deux phases dans un rapport volumique 35 que 1/1, les coefficients de partage s'établissent comme suit :

11

	$P_{Th^{4+}}$	>	25
	$P_{U(IV)}$	>	25
	$P_{Y_2O_3}$	>	25
5	$P_{Eu_2O_3}$	=	9,5
	P_{Fe}	=	0,1

Exemple 4 :

10 On reprend les phases aqueuses et organiques de l'exemple 3 et on les met en contact à contre courant sur six étages théoriques, dans une batterie de mélangeurs-décanteurs dans un rapport volumique phase aqueuse/phase organique de 1 à 25°C .

15 Après séparation des phases, on recueille dans la phase organique plus de 98 % de l'uranium IV, des terres rares, de l'yttrium et du thorium contenus initialement dans la phase aqueuse.

Exemple 5 :

20 Cet exemple montre le procédé de récupération non sélectif des espèces à partir de la phase organique enrichie

On reprend pour ce faire, l'extrait organique chargé obtenu dans l'exemple 2 et on le met en contact à 50°C dans un mélangeur-décanteur avec une solution aqueuse de
25 composition pondérale 56 % P_2O_5 et 5 % HF dans un rapport volumique phase organique/phase aqueuse de 2 . On réextrait et précipite dans la phase aqueuse 35 % de l'uranium VI et plus de 90 % des terres rares, de l'yttrium et du thorium contenus dans la phase organique.

30 Exemple 6 :

On répète l'expérience de l'exemple 5 en utilisant l'extrait organique de l'exemple 3 issu d'une extraction en batterie de mélangeur-décanteur à 6 étages . Dans ce cas, on récupère sous forme de précipité dans la phase
35 aqueuse plus de 90 % de l'uranium, des terres rares, du thorium et de l'yttrium contenus dans la phase organique.

Exemple 7 :

Cet exemple décrit un procédé continu tel qu'illustré sur la figure 1 pour la récupération des espèces précitées.

5 On introduit par la ligne (1) un acide phosphorique brut de voie humide contenant :

	P_2O_5	30 % en poids
	Uranium VI	135 mg/l
	$Tr_2O_3 + ThO_2$	0,35 g/l
10	dont Y_2O_3	0,15 g/l

dans une batterie d'extraction (2) (mélangeurs-décanteurs) constituée de 7 étages théoriques à 25°C à contre courant d'une phase organique (17) comprenant un diluant constitué de 50 % en poids de Kérosène et de 50 % en poids de Sol-
15 vesso et contenant DOPPA à une concentration de 0,5 mole/litre et TOPO à une teneur pondérale de 5 % , dans un rapport volumique des phases de 1 . Il sort en (3) un raffinat aqueux épuisé et en (4) une phase organique enrichie. Celle-ci alimente successivement deux unités de régénéra-
20 tion à un seul étage (5) et (6) . Dans la première unité (5), la phase organique est mise en contact avec une phase aqueuse circulant en boucle fermée titrant 55 % de P_2O_5 et 6 % HF, dans un rapport volumique des phases organique/
25 phase aqueuse de 1/2 à 50°C . Après séparation des phases, la phase aqueuse qui contient le précipité des sels de U VI, TR, Y et Th est envoyée par (7) dans l'unité de filtration (8) où l'on sépare le solide (9) qui constitue la production. Le filtrat sortant en (10) est rechargé en HF et P_2O_5 à la concentration précédente et est recyclé à
30 l'unité de régénération par la ligne (11).

La phase organique (12) partiellement épuisée alimente ensuite l'unité de réextraction (6) où elle est mise en contact dans un rapport volumique phase organique/phase aqueuse de 10/1 , à 50°C avec une solution aqueuse (13)
35 titrant 51 % de P_2O_5 , 6 % de HF et 5 g/l d'ions fer II .

Après séparation des phases, la phase organique épuisée (17) est recyclée à la batterie d'extraction (2) et la phase aqueuse (14) sortant chargée en précipité de sel

d' U_{IV} est envoyée dans une unité de filtration (15) où l'on récupère le précipité (16). Selon cette mise en oeuvre on obtient une répartition de l'uranium dans les deux 5 concentrés, 35 % dans (9) avec les terres rares et 65 % dans le précipité (16).

Exemple 8 :

Cet exemple illustre au moyen de la figure 2, un mode de réalisation comportant la réduction préalable de l'acide 10 de phosphorique brut au moyen de fer. L'acide brut réduit

contient :	P_2O_5	30 %
	Uranium (IV)	135 mg/l
	$TR_2O_3 + ThO_2$	0,350 g/l
	dont Y_2O_3	0,150 g/l
15	Fe^{2+}	11 g/l

On introduit cet acide par la ligne (21) dans une batterie (22) de mélangeurs-décanteurs comportant sept étages théoriques, à 25°C, à contre courant d'une phase organique (27) identique à celle de l'exemple 1, dans un 20 rapport volumique phase organique/phase aqueuse de 1/5. Il sort en (23) un raffinat aqueux et en (24) une phase organique enrichie. Cette phase alimente une unité de régénération (25) à un seul étage où elle est mise en contact avec une solution aqueuse (26) titrant 51 % de P_2O_5 25 et 6 % de HF, à 50°C dans un rapport volumique phase organique/phase aqueuse de 5/1.

Après séparation des phases, la phase organique épuisée (27) alimente à nouveau la batterie d'extraction (22) tandis que la phase aqueuse (28) contenant un précipité 30 est envoyée dans une unité de filtration (29) d'où l'on récupère un précipité (30) de sels d' U_{IV} , TR, Y, Th qui constitue la production et un filtrat (31) qui pour sa plus grande partie après recharge en P_2O_5 et HF pour revenir aux titres précités alimente à nouveau l'unité de 35 réextraction (25). La fraction (28) non recyclée constitue une purge.

Exemple 9 :

Cet exemple illustre au moyen de la figure 3 un mode de réalisation comportant le traitement d'un acide phosphorique brut contenant l'uranium sous les formes $U_{(IV)}$ et $U_{(VI)}$ et comportant également une réextraction réductrice en une seule étape . Un acide phosphorique brut de voie humide contenant.

	P_2O_5	29 %
10	Uranium total	150 mg/l (dont $U_{(IV)} = 45$ mg/l et $U_{(VI)} = 105$ mg/l,
	$TR_2O_3 + ThO_2$	0,42 g/l (dont Y_2O_3 0,17 g/l)
	Fe total	9,1 g/l (dont $Fe^{2+} = 0,2$ g/l)

est introduit par la ligne (21) dans une batterie de sept mélangeurs-décanteurs (22) à 40°C , à contre courant d'une phase organique (27) identique à celle de l'exemple 1, avec un rapport volumique de phase égal à un . Il sort en (24) une phase organique enrichie et en (23) un acide phosphorique brut épuisé. La phase organique alimente une unité (25) de réextraction à un seul étage où elle est mise en contact avec une solution aqueuse (26) titrant 48 % de P_2O_5 , 6 % de HF et contenant des ions réducteurs Fe^{2+} à la concentration 4 g/l , dans un rapport volumique de phase organique/aqueuse de 10/1 . Après séparation des phases, la phase organique épuisée (27) contient moins de 5 mg/l de chacun des éléments uranium, thorium, terres rares, yttrium ; elle alimente à nouveau la batterie d'extraction (22) . La phase aqueuse (28) contenant un précipité en suspension est envoyée dans l'unité de séparation (29) d'où l'on récupère un précipité des sels d' U_{IV} , TR , Y , Th qui constitue la production. Le filtrat (31) est pour sa plus grande partie recyclé par (26) en (25) après ajustement des concentrations en HF , P_2O_5 , Fe^{2+} , une partie de la solution (31) étant soutirée par la purge (32).

Au cours de cette mise en oeuvre, nous avons pu constater qu'après 20 recyclages successifs le solvant (27) n'a subit aucune variation de son titre en particulier en

DOPPA ni aucune perte de pouvoir extractant vis à vis des éléments recherchés.

R E V E N D I C A T I O N S

1) Procédé continu de récupération globale de l'uranium,
5 du thorium, de l'yttrium et des terres rares contenus dans
une phase aqueuse acide caractérisé en ce que l'on met en
contact ladite solution aqueuse acide avec une phase orga-
nique homogène comprenant un acide di(alkylphényl) phos-
phorique substantiellement exempt du dérivé mono(alkyl-
10 phényl) phosphorique et un solvant organique inerte choisi
parmi des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, utili-
sés seuls ou en mélange, ce par quoi, en tant que résultat,
après séparation des phases, on recueille une phase aqueu-
se substantiellement épuisée et une phase organique chargée
15 en uranium, thorium, yttrium et terres rares.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
que le radical alkyle du groupement alkylphényle de l'aci-
de di(alkylphényl) phosphorique est un radical aliphati-
que à chaîne droite ou ramifiée contenant de quatre à dou-
20 ze atomes de carbone.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé
en ce que le radical alkyle est le radical octyle.

4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce
que le radical octyle est le radical 1,1,3,3 tétraméthyl-
25 butyle.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce
que l'acide di- (alkylphényl) phosphorique est l'acide di-
 $\sqrt{4}$ -(1,1,3,3 tétraméthylbutyl)phényl phosphorique.

6) Procédé selon une des revendications précédentes,
30 caractérisé en ce que le solvant inerte de la phase organi-
que est choisi parmi des hydrocarbures aliphatiques compre-
nant l'heptane, l'hexane, le dodécane et des coupes pétro-
lières du type kérosène ; des hydrocarbures aromatiques
comprenant le benzène, l'éthylbenzène, le toluène, le xylè-
35 ne et des coupes pétrolières aromatiques.

7) Procédé selon une des revendications précédentes, ca-
ractérisé en ce que le solvant inerte est un mélange d'hy-
drocarbures aliphatiques et d'hydrocarbures aromatiques

dans un rapport pondéral allant de 100 à 0,01 .

8) Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique contient en outre 5 un dérivé solvatant ou modificateur choisi parmi des oxydes de trialkylphosphine, des phosphinates d'alkyle, des phosphonates d'alkyle, des phosphates d'alkyle, et des alkylsulfoxydes.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en 10 ce que la teneur pondérale en agent solvatant dans la phase organique est comprise entre 1 et 30 % , de préférence voisine de 5 % .

10) Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la concentration en acide di(alkyl- 15 phényl) phosphorique dans la phase organique est comprise entre 0,1 M et 1 M , de préférence voisine de 0,5 M .

11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la phase organique présente un rapport pondéral hydrocarbure aromatique/aliphatique de 1 .

20 12) Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase aqueuse acide est un acide phosphorique brut de voie humide et en ce que l'uranium y est présent au degré d'oxydation six et/ou quatre.

25 13) Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'en plus la phase organique, après extraction et séparation, est soumise à une réextraction par contact au moyen d'une phase aqueuse comprenant de l'acide fluorhydrique dissous dans un acide minéral fort, ce par 30 quoi, l'on recueille dans la phase aqueuse de réextraction un précipité contenant l'uranium, le thorium, les terres rares, et l'yttrium , sous forme de sels que l'on sépare, la phase organique épuisée étant recyclée à l'extraction.

35 14) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'acide minéral fort est choisi parmi l'acide phosphorique et l'acide sulfurique.

15) Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la teneur pondérale en acide fluorhydrique de la phase aqueuse de réextraction est comprise

entre 3 et 10 % et en ce que la teneur en acide phosphorique est comprise entre 30 et 60 % exprimée en P_2O_5 , de préférence entre 45 et 55 % .

5 16) Procédé selon une des revendications 13 à 15 , appliqué à une phase aqueuse acide de départ constituée d'acide phosphorique brut de voie humide contenant l'uranium en totalité ou en partie au degré d'oxydation six , caractérisé en ce que la phase aqueuse de réextraction,
10 outre l'acide fluorhydrique et l'acide minéral fort contient un agent réducteur pour l'uranium, de préférence des ions fer II, ce par quoi l'on recueille dans la phase aqueuse de réextraction un précipité de sels contenant l'uranium au degré d'oxydation quatre, que l'on sé-
15 pare.

17) Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, appliqué à une phase aqueuse acide de départ constituée d'acide phosphorique brut de voie humide contenant l'uranium au degré d'oxydation six, ou bien six et/ou quatre,
20 caractérisé en ce qu'en plus, après réextraction par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et d'acide phosphorique et séparation, la phase organique résultante est soumise à une deuxième réextraction au moyen d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et d'acide phosphorique,
25 que, contenant des ions fer II, ce par quoi l'on précipite l'uranium restant dans ladite phase organique sous forme d'un précipité de sel d' U_{IV} dans la phase aqueuse, que l'on sépare.

18) Procédé selon une des revendications précédentes,
30 caractérisé en ce que la température de mise en oeuvre est comprise entre 15 et 60°C , de préférence au voisinage de 40°C.

19) Application du procédé selon une des revendications précédentes à la récupération de l'uranium, du thorium, des terres rares et de l'yttrium contenus dans un
35 acide phosphorique brut de voie humide.

20) Composition organique d'extraction liquide-liquide destinée à extraire d'une manière globale l'uranium IV et/

ou l'uranium VI, le thorium, les terres rares et l'yttrium contenus dans une phase aqueuse acide, caractérisé en ce qu'elle comprend au moins un acide di(alkylphényl) phosphorique, le reste alkyle comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, substantiellement exempt d'acide mono(alkylphényl) phosphorique, dissous dans un solvant organique inerte comprenant au moins un hydrocarbure aliphatique.

21) Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'en plus elle comprend un hydrocarbure aromatique dans un rapport pondéral hydrocarbure aliphatique/hydrocarbure aromatique compris entre 100 et 0,01.

22) Composition selon une des revendications 20 ou 21, caractérisée en ce qu'en plus elle contient un agent solvant choisis parmi des oxydes de trialkylphosphine, des phosphinates d'alkyle, des phosphonates d'alkyle, des phosphates d'alkyle et des alkylsulfoxydes.

23) Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que la teneur pondérale en agent solvant est comprise entre 1 et 30 %, de préférence voisine de 5 %.

24) Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que l'acide di(alkylphényl) phosphorique est l'acide di- [4(1,1,3,3 tétraméthylbutyl)phényl] phosphorique, contenant moins de 1 % de monoacide, à une concentration molaire dans la phase organique comprise entre 0,1 M et 1 M, en ce qu'elle contient de l'oxyde de trioctylphosphine à raison de 5 % en poids, et en ce que le solvant inerte est un mélange équipondéral de kérosène et d'hydrocarbures aromatiques pétroliers.

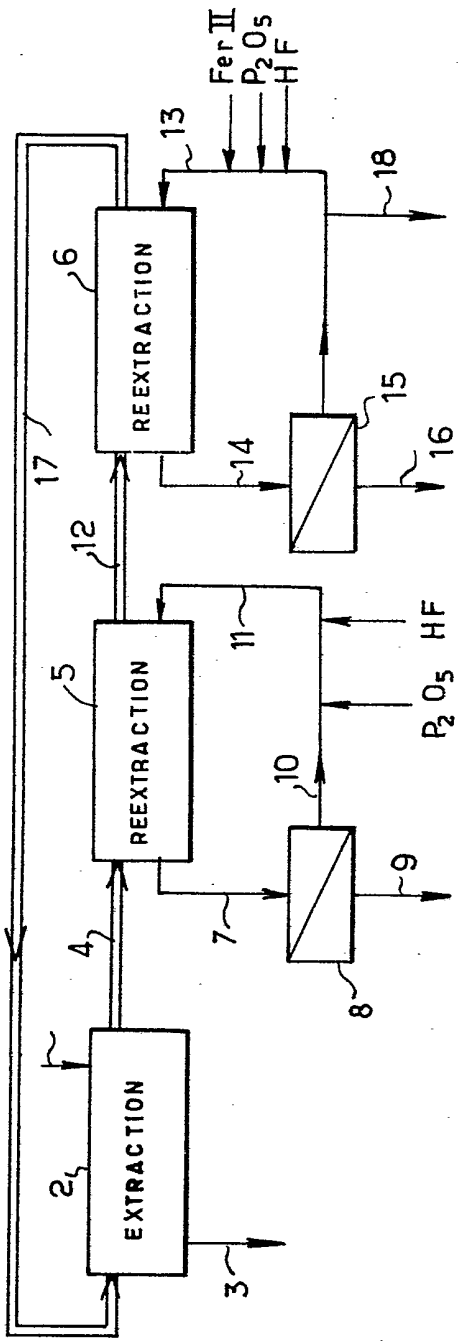


Fig. 1

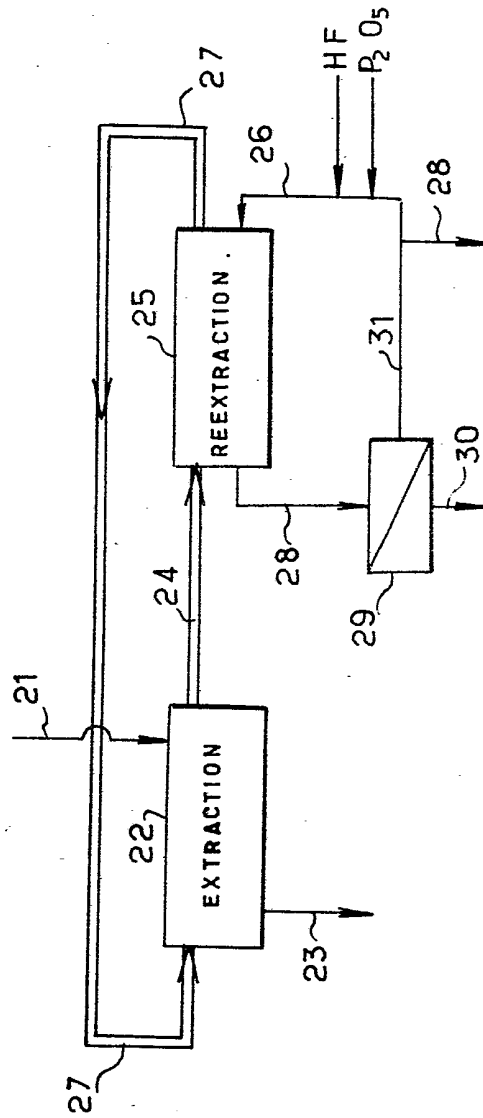


Fig. 2

Fig. 3

