RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 500 429**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 82 02873**

(54) **Procédé de récupération d'uranium à partir d'acide phosphorique obtenu par voie humide.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 01 G 43/00; B 01 D 11/00.**

(22) Date de dépôt..... 22 février 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 23 février 1981, n° 56-24242; 13 octobre 1981, n° 56-162077.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 27-8-1982.

(71) Déposant : Société dite : CENTRAL GLASS COMPANY LIMITED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Soichi Asagao, Shinsuke Nakagawa, Naoki Okada et Seizi Yoshikawa.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein, 20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé de récupération d'uranium à partir d'acide phosphorique selon un procédé par voie humide, obtenu par décomposition acide de roche phosphatée naturelle, en utilisant du gypse comme milieu pour la récupération de l'uranium.

Les roches phosphatées naturelles contiennent généralement environ 100-200 ppm d'uranium. Dans la fabrication par procédé par voie humide de l'acide phosphorique, par décomposition humide d'une roche phosphatée avec un acide mélangé consistant en acide sulfurique et acide phosphorique recyclé, la plus grande partie de l'uranium contenu dans la roche phosphatée se transfère dans la solution d'acide phosphorique que l'on obtient comme composant liquide d'une bouillie de gypse. Comme l'acide phosphorique par voie humide est fabriqué en une quantité énorme, la récupération de l'uranium d'une solution d'acide phosphorique par voie humide a depuis longtemps été tentée bien que la teneur en uranium dans la solution ne soit pas très élevée.

Pour récupérer industriellement l'uranium de l'acide phosphorique par voie humide, diverses sortes de procédés de récupération comme un procédé d'extraction au solvant, un procédé d'échange d'ions, un procédé par précipitation et un procédé d'adsorption ont été proposés jusqu'à maintenant.

En particulier, le procédé d'extraction au solvant a déjà été industrialisé dans plusieurs pays, mais ce procédé est désavantageux à certains points de vue. D'abord, le prix de l'équipement est élevé parce qu'il est nécessaire de raffiner l'acide phosphorique par un prétraitement afin d'empêcher la formation de boue au stade d'extraction. En outre, le solvant pour l'extraction est coûteux, et par conséquent la récupération doit être effectuée par des opérations compliquées afin d'éviter la perte du solvant coûteux.

Le procédé d'échange d'ions nécessite également un certain prétraitement de la solution d'acide phosphorique.

Par ailleurs, dans ce procédé, il est nécessaire d'abaisser considérablement la concentration de la solution d'acide phosphorique à introduire dans la colonne d'échange d'ions par rapport aux concentrations usuelles de l'acide phosphorique produit par le procédé par voie humide. En raison de ces inconvénients, ce procédé n'a pas encore été largement industrialisé. Ni le procédé par précipitation ni le procédé d'adsorption n'ont été mis en pratique industrielle principalement du fait du prix de l'agent de précipitation ou de l'agent adsorbant et une perte considérable de l'agent coûteux est inévitable.

La demande de brevet au Japon N° 55(1980)-102409 révèle que du gypse hémihydraté dans une solution d'acide phosphorique présente des affinités différentes de façon surprenante pour les ions tétravalents et les ions hexavalents d'uranium, et en conséquence capture les ions tétravalents avec un facteur de sélectivité presque de 100%, et propose d'améliorer la concentration en uranium dans une solution d'acide phosphorique par voie humide, en accomplissant le procédé par voie humide de façon que du gypse hémihydraté se forme en présence d'un agent oxydant dans la solution acide pour rendre l'uranium dissous dans la solution totalement hexavalent. Cependant, cette description ne donne aucun nouvel enseignement concernant le procédé de récupération d'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique préparée par le procédé amélioré.

La publication du brevet japonais N° 55(1980)-144419 propose d'incorporer un procédé d'extraction au solvant pour la récupération de l'uranium dans un procédé par voie humide du type appelé hémihydrate-dihydrate pour la fabrication de l'acide phosphorique, procédé dans lequel du sulfate de calcium est formé comme intermédiaire sous forme d'hémihydrate, et il est subséquemment converti en dihydrate. Le procédé de récupération d'uranium selon cette proposition est inséparable du procédé de préparation d'acide phosphorique et ne s'applique qu'au procédé d'hémihydrate-dihydrate. En d'autres termes, cette

proposition ne peut s'appliquer aux autres types de procédé par voie humide pour la fabrication de l'acide phosphorique comme le procédé au dihydrate, le procédé à l'anhydre , le procédé à l'hémihydrate et le procédé au dihydrate-hémihydrate. En outre, une solution contenant de l'uranium obtenue par le traitement proposé utilisant du gypse comme milieu de récupération contient toujours de grandes quantités de P_2O_5 et H_2SO_4 , et par conséquent la récupération de l'uranium se trouvant dans cette solution doit être accomplie par un procédé d'extraction au solvant dans des conditions restreintes afin d'éviter la perte de P_2O_5 . Ce procédé d'extraction au solvant est également désavantageux lorsqu'on utilise un solvant coûteux pour l'extraction, et parce qu'il nécessite un dispositif coûteux.

La présente invention a pour objet un nouveau procédé de récupération d'uranium dans une solution d'acide phosphorique par voie humide, lequel procédé peut être industriellement mis en pratique quelles que soient les particularités du procédé par voie humide pour la préparation de la solution d'acide phosphorique, et il est économiquement avantageux par rapport aux procédés connus dans le même but.

Un procédé selon l'invention pour la récupération de l'uranium d'une solution d'acide phosphorique par voie humide comprend les étapes de (a) mettre du gypse hemihydraté en contact avec la solution d'acide phosphorique afin de transférer ainsi l'uranium dissous dans la solution d'acide phosphorique vers le gypse hémihydraté, (b) séparer le gypse hémihydraté de la solution d'acide phosphorique , (c) disperser le gypse hémihydraté dans l'eau afin d'hydrater ainsi le gypse hémihydraté en gypse dihydraté avec transfert de l'uranium du gypse sous hydratation dans l'eau , (d) séparer une solution aqueuse contenant de l'uranium, obtenue à l'étape (c), du gypse dihydraté, et (e) ajouter un agent précipitant dans la solution séparée contenant l'uranium pour former un

précipité contenant un composé d'uranium insoluble dans l'eau.

Comme on l'aura compris à la lecture de ce qui précède, le procédé de récupération d'uranium selon l'invention est totalement séparé d'un procédé par voie humide pour la production de l'acide phosphorique. En conséquence, ce procédé s'applique au produit de tout type du procédé par voie humide pour l'acide phosphorique.

Une caractéristique principale de l'invention réside dans l'utilisation du gypse comme agent d'extraction de l'uranium et de l'eau comme agent de contre-extraction. La solution aqueuse obtenue par la contre-extraction de l'uranium à partir de gypse hydraté contient de l'uranium à une forte concentration, mais ne contient pas de matériaux gênants comme P_2O_5 et H_2SO_4 , donc l'uranium peut être facilement et efficacement récupéré de cette solution par un procédé de précipitation en utilisant un agent précipitant peu coûteux tel qu'un alcali. L'opération de l'étape de précipitation est assez simple, ce qui est remarquablement contraire aux opérations compliquées dans les procédés connus d'extraction au solvant. Dans le procédé de récupération d'uranium selon la publication du brevet japonais N° 55(1980)-144419 ci-dessus mentionnée, il est impossible d'employer un procédé de précipitation de cette catégorie sans influencer de façon néfaste le procédé inséparable de production de l'acide phosphorique.

Toutes les étapes du procédé de récupération d'uranium selon l'invention peuvent être accomplies par des opérations simples , sans nécessiter des matériaux coûteux ou un appareil coûteux, et il est possible d'utiliser le gypse obtenu comme sous-produit de la fabrication de la solution d'acide phosphorique par procédé par voie humide à laquelle est appliqué le procédé de récupération. Par conséquent, ce procédé de récupération de l'uranium est assez adapté à une pratique industrielle.

A la première étape du procédé selon l'invention, on met du gypse hémihydraté en contact avec la solution

d'acide phosphorique soit en ajoutant directement le gypse hémihydraté dans la solution de l'acide ou bien en formant du gypse hémihydraté dans la solution . Dans ce dernier cas, le gypse hémihydraté peut être formé en ajoutant du gypse dihydraté à la solution d'acide phosphorique puis en convertissant le gypse en hémihydrate par un traitement thermique, ou bien en ajoutant une roche phosphatée et de l'acide sulfurique dans la solution d'acide phosphorique et en décomposant la roche phosphatée à une température adaptée à la formation du gypse hémihydraté. Comme modification du procédé de conversion dihydrate-hémihydrate, il est possible et assez préférable de former du gypse hémihydraté par les sous-étapes d'ajouter une quantité appropriée d'acide sulfurique dans la solution d'acide phosphorique, puis d'ajouter le gypse dihydraté dans la solution d'acides mélangés pour convertir le gypse en hémihydrate par un traitement thermique et ensuite d'ajouter une petite quantité de roche phosphatée dans la bouillie de gypse en maintenant la bouillie à une température adaptée à la décomposition de la roche phosphatée avec formation de gypse hémihydraté par consommation de l'acide sulfurique présent dans la bouillie.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence au dessin schématique annexé donné uniquement titre d'exemple illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans lequel :

- la figure unique est un organigramme montrant un procédé de récupération d'uranium selon la présente invention.

Dans la présente invention, il est bien entendu souhaitable que la concentration de l'uranium dans la solution d'acide phosphorique par voie humide comme matières premières soit aussi élevée que possible. En conséquence, il est souhaitable d'utiliser une solution

d'acide phosphorique par voie humide préparée selon la demande de brevet au Japon N° 55(1980)-102409 ci-dessus mentionnée, où il est proposé de rendre l'uranium dissous dans l'acide mélangé utilisé dans le procédé par voie humide totalement hexavalent en utilisant un agent oxydant tel que $KClO_3$, $NaClO_3$, H_2O_2 , $KMnO_4$, HNO_3 , HCl, de l'oxygène gazeux ou de l'air en un stade où est formé le gypse hémihydraté. Bien entendu, le gypse et les autres matières solides sont séparés de la solution d'acide phosphorique à utiliser dans le procédé de récupération de l'uranium selon l'invention.

Il est également souhaitable que la solution d'acide phosphorique par voie humide comme matière première, soit un acide phosphorique appelé défluoré , que l'on obtient en retirant le fluor d'une solution d'acide phosphorique par voie humide, par un traitement connu, comme l'addition d'une source de silice et d'une source d'un alcali dans l'acide phosphorique pour fixer le fluor dissous dans l'acide sous forme d'un fluorosilicate alcalin. Dans le cas où l'on utilise un acide phosphorique défluoré commercialisé, il est possible de répéter un tel traitement de défluoration avant l'étape (a) du procédé de récupération d'uranium. Dans le procédé selon l'invention, on a pu confirmer que la récupération d'uranium augmentait tandis que la teneur en fluor dans la solution d'acide phosphorique était plus faible. Comme raison possible de ce fait, la présence d'une grande quantité d'ions fluor dans l'acide phosphorique peut constituer un certain obstacle aux réactions de substitution entre l'uranium et le calcium. Dans la pratique, la récupération d'uranium par le procédé selon l'invention atteint une allure très élevée si la concentration en fluor dans la solution d'acide phosphorique ne dépasse pas 0,5%.

De préférence, l'uranium hexavalent présent dans la solution d'acide phosphorique par voie humide est réduit en uranium tétravalent avant l'étape de mettre le gypse hémihydraté en contact avec la solution d'acide car

l'uranium tétravalent est bien plus facilement capturé par le gypse hémihydraté que l'uranium hexavalent. La réduction peut être obtenue soit par addition d'un agent réducteur comme de la poudre de fer, dans la solution d'acide phosphorique, ou bien par réduction électrolytique.

Comme on l'a mentionné précédemment, le contact du gypse hémihydraté avec la solution d'acide phosphorique dans le procédé selon l'invention peut être réalisé soit en mettant le gypse hémihydraté directement en contact avec la solution acide ou bien en formant le gypse hémihydraté dans la solution acide par conversion du gypse dihydraté ou par décomposition de roche phosphatée. Dans la pratique, le choix d'un procédé pour accomplir cette étape sera effectué en considérant les caractéristiques de la solution d'acide phosphorique soumise à la récupération d'uranium (concentrations de P_2O_5 , SO_3, et autres, et les sortes et teneurs des impuretés) et/ou les particularités de l'installation de production d'acide phosphorique par voie humide où le procédé selon l'invention est accompli. Ci-après, chaque procédé pour le contact de gypse hémihydraté avec la solution d'acide phosphorique sera décrit en détail.

(1) Contact direct du gypse hémihydraté avec l'acide phosphorique

Dans ce cas, on peut utiliser soit du gypse α-hémihydraté ou du gypse β-hémihydraté. On peut également utiliser un mélange de gypse α-hémihydraté et de gypse β-hémihydraté. Usuellement, il est pratique d'ajouter le gypse hémihydraté dans la solution d'acide phsophorique pour former une bouillie de gypse, en agitant bien le mélange. Alternativement, on peut faire passer la solution d'acide phosphorique dans un lit garni du gypse hémihydraté. Dans chaque cas, la solution d'acide phosphorique et le gypse hémihydraté en contact l'un avec l'autre doivent être maintenus à une température suffisamment élevée pour empêcher l'hydratation du gypse hémihydraté. Quand la concentration de P_2O_5 dans la solution d'acide

phosphorique est de l'ordre de 30%, il est approprié d'accomplir l'opération de contact à une température de 80-100°C, bien qu'il y ait une possibilité d'employer une température plus faible sans qu'il y ait une hydratation du gypse hémihydraté selon les sortes et les teneurs des impuretés dans l'acide phosphorique.

(2) Conversion du gypse dihydraté en hémihydrate.

Dans ce cas, le gypse dihydraté est ajouté à la solution d'acide phosphorique et la bouillie résultante est maintenue à une température élevée adaptée à la transition du gypse dihydraté dispersé en gypse hémihydraté. D'un point de vue industriel ou économique, il est avantageux d'utiliser le gypse dihydraté obtenu comme sous-produit d'acide phosphorique obtenu par voie humide, mais bien entendu il est également possible d'utiliser du gypse dihydraté de toute autre origine. Dans un système consistant en acide phosphorique de haute pureté et gypse, la température de transition du gypse dihydraté en gypse hémihydraté est de 80°C si la concentration de P_2O_5 dans l'acide est de 30%. Cependant, dans le cas où l'on utilise un acide phosphorique par un procédé par voie humide, qui contient des quantités relativement importantes d'impuretés, la température de transition devient supérieure à 80°C et dépasse quelquefois 100°C. Par ailleurs, la température de transition baisse tandis que la concentration en P_2O_5 dans l'acide augmente. Dans la pratique de ce procédé, une température appropriée est habituellement comprise entre 90 et 110°C.

(3) Décomposition de la roche phosphatée

Dans ce cas, le gypse hémihydraté est introduit dans la solution d'acide phosphorique en ajoutant des quantités appropriées de roche phosphatée et d'acide sulfurique dans la solution d'acide phosphorique, et en maintenant le système réactionnel à une température adaptée à la décomposition de la roche phosphatée par l'acide mélangé avec formation du gypse hémihydraté. Par conséquent, l'opération pour accomplir cette étape est semblable à celle

au stade de la formation du gypse hémihydraté dans le procédé appelé hémihydrate-dihydrate, pour la fabrication de l'acide phosphorique.

(4) Conversion du gypse dihydraté en hémihydrate dans un acide mélangé.

Ce procédé peut être pris comme une modification du procédé (2) ci-dessus décrit, et cette modification a pour but d'effectuer la transition du gypse dihydraté en gypse hémihydraté dans un acide mélangé préparé en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution d'acide phosphorique soumise à la récupération de l'uranium. Dans l'acide mélangé, la condition de la transition dihydrate-hémihydrate devient considérablement plus modérée que dans l'acide phosphorique, il devient donc pratiquement possible d'obtenir la transition à une température comprise entre 85 et 90°C. L'acide sulfurique est ajouté à la solution d'acide phosphorique en une quantité telle que la quantité de H_2SO_4 dans l'acide mélangé résultant ne soit pas supérieure à 25% en poids, et de préférence soit comprise entre 5 et 15% en poids. Si la quantité de H_2SO_4 est très faible, l'effet de l'utilisation d'un acide mélangé reste insuffisant mais il n'est pas souhaitable que la quantité de H_2SO_4 dépasse 25% parce qu'il est nécessaire d'éliminer H_2SO_4 du système réactionnel après la transition du gypse dihydraté en hémihydrate en utilisant la roche phosphatée pour former du gypse et par conséquent , l'utilisation d'une si grande quantité de H_2SO_4 rend nécessaire l'évacuation d'une quantité trop importante de gypse et l'augmentation de la capacité de l'appareil.

De même, dans ce cas, il est avantageux d'utiliser du gypse dihydraté obtenu comme sous-produit d'acide phosphorique par voie humide. Il est de plus avantageux de recycler une partie du gypse dihydraté formé à l'étape subséquente d'hydratation du procédé de récupération de l'uranium selon l'invention. En général, la quantité de gypse dihydraté à ajouter à l'acide mélangé est ajustée de façon que la concentration en gypse dans la bouillie

résultante soit comprise entre 5 et 40% en poids bien qu'une quantité appropriée soit quelque peu variable selon la composition de l'acide mélangé. La bouillie est maintenue à une température suffisamment élevée, qui est habituellement comprise entre 85 et 90°C, jusqu'à la fin de la transition du gypse dihydraté dans la bouillie en gypse hémihydraté.

Après la transition du gypse dihydraté en hémihydrate, la phase liquide de la bouillie de gypse est toujours une solution d'acide mélangé qui ne peut être vendue comme acide phosphorique en en séparant simplement le gypse hémihydraté. Pour éliminer l'acide sulfurique de la phase liquide, on ajoute une quantité appropriée de roche phosphatée, à la bouillie de gypse hémihydraté afin de lui faire subir une décomposition par voie humide par réaction avec l'acide sulfurique qui reste dans la bouillie avec formation de gypse hémihydraté. Bien entendu, la quantité de la roche phosphatée est ajustée de façon à juste équilibrer la quantité de H_2SO_4 dans la solution d'acide mélangé . Pendant cette opération, l'uranium contenu dans la roche phosphatée ajoutée est capturé par le gypse hémihydraté présent dans le système réactionnel. La réaction de décomposition peut être effectuée à 85-90°C comme la conversion précédente du gypse dihydraté en hémihydrate. Par cette étape supplémentaire, la phase liquide de la bouillie peut être modifiée en une composition acceptable comme acide phosphorique commercial par procédé par voie humide.

L'organigramme du dessin joint montre un procédé de récupération d'uranium selon l'invention, procédé dans lequel le contact du gypse hémihydraté avec la solution d'acide phosphorique est effectué par le procédé (4) ci-dessus décrit.

Le gypse hémihydraté que l'on met en contact avec la solution d'acide phosphorique par voie humide selon l'un quelconque des procédés (1) à (4) ci-dessus décrits capture la plus grande partie de l'uranium dissous dans la

solution d'acide phosphorique , et donc la concentration en uranium dans le gypse hémihydraté à la fin de cette étape se trouve de 10 à 5.000 ppm. Sur cet organigramme, a indique la réduction de U^{6+} à U^{4+} , b la transition du gypse dihydraté de transition en hémihydrate, c l'élimination de H_2SO_4 , A indique l'acide phosphorique, B la bouillie de gypse hémihydraté contenant U et C indique la roche phosphatée. Ensuite, le gypse hémihydraté contenant U est séparé , en d , de la solution acide, par exemple par filtration.

A l'étape suivante , e , le gypse hémihydraté contenant U est dispersé dans l'eau pour subir l'hydratation avec pour résultat que, pendant la transition du gypse hémihydraté en gypse dihydraté, presque toute la quantité de l'uranium se transfère du gypse dans l'eau, c'est-à-dire de la phase solide de la bouillie à la phase liquide . Cette opération est unique au procédé selon l'invention et c'est un avantage important de l'utilisation du gypse comme milieu pour la récupération de l'uranium que l'uranium peut être extrait du gypse hémihydraté par une simple opération d'hydratation. S'il était nécessaire de dissoudre le gypse hémihydraté contenant U dans un acide tel que de l'acide chlorhydrique pour extraire l'uranium du gypse, l'utilisation d'un appareil résistant aux acides et la consommation d'une grande quantité d'acide seraient nécessaires, et par ailleurs, la séparation de l'uranium et de la solution résultante poserait de grandes difficultés du fait de la coexistence de grandes quantités de gypse et d'acide dans la solution.

La réaction d'hydratation à cette étape peut être effectuée à la température ambiante. Eventuellement, une faible quantité d'acide sulfurique, un agent oxydant ou un promoteur d'hydratation peuvent être ajoutés au mélange du gypse et de l'eau pour favoriser la réaction d'hydratation. La proportion de l'eau dans le gypse hémihydraté contenant U peut être modifiée sur une large gamme, mais il faut considérer les tendances qui suivent. Bien qu'il

soit possible d'obtenir une solution aqueuse ayant une forte concentration d'uranium en utilisant une quantité relativement faible d'eau, la perte d'uranium par adsorption par le gypse hydraté devient considérable si la quantité d'eau est trop faible. Par ailleurs, l'utilisation d'une quantité excessivement importante d'eau donne une solution aqueuse ayant une très faible concentration en uranium, et donc le traitement subséquent de la solution pour la récupération de l'uranium de cette solution devient non économique. Etant donné ces tendances, il est approprié que le rapport pondéral de l'eau au gypse hémihydraté contenant U soit compris entre 0,1:1 et 20:1. Pour faciliter le mélange du gypse hémihydraté contenant U avec l'eau et la filtration subséquente du mélange, il est approprié d'utiliser une quantité d'eau telle que le mélange eau-gypse ait la forme d'une bouillie contenant 5 à 40% en poids de gypse.

Le gypse dihydraté formé par l'opération d'hydratation contient peu d'uranium. Ce gypse dihydraté est physiquement séparé, en f , de la phase liquide contenant de l'uranium à l'état dissous. (Ci-après, cette phase liquide contenant U sera appelée solution de récupération). Quand l'étape initiale du procédé de récupération de l'uranium est accomplie par le procédé (2) ou (4) ci-dessus décrit, il est préférable de recycler une partie du gypse dihydraté séparé (D) vers l'étape initiale. De même, il est possible d'utiliser le gypse dihydraté séparé dans la production de ciment.

La solution de récupération obtenue par les étapes ci-dessus décrites est pratiquement dépourvue d'acide phosphorique, et la concentration en U dissous dans cette solution est habituellement comprise entre environ 10 ppm et des milliers de ppm . L'uranium peut facilement être économiquement extrait de la solution de récupération en utilisant un procédé de précipitation (g) . Dans la présente invention, il est pratique d'utiliser une base inorganique comme de la soude, de l'ammoniaque aqueuse ou un sel

d'ammonium comme agent précipitant, mais il est également possible d'utiliser un agent précipitant d'un type différent tel qu'un sel ferreux ou un composé d'un chélate organique. Il n'est pas possible de dévaluer la solution d'acide phosphorique soumise à la récupération de l'uranium par l'addition de tout agent chimique ayant une influence défavorable, car la solution d'acide phosphorique doit rester sous forme d'un produit commercial. Cependant, la solution de récupération obtenue dans le procédé selon l'invention est totalement séparée de la solution d'acide phosphorique et son procédé de production. Par conséquent, si on le souhaite, on peut ajouter un agent adsorbant, un agent d'aggrégation, un agent tensio-actif et/ou un agent d'ajustement du pH , dans la solution de récupération, en plus de l'agent précipitant ci-dessus mentionné afin d'ajuster les propriétés de cette solution et de faciliter ainsi encore la récupération de l'uranium. Il est également possible de recycler la solution de récupération au stade de l'hydratation du gypse hémihydraté contenant U, pour augmenter ainsi encore la concentration de l'uranium dans la solution de récupération. h, sur l'organigramme, indique une filtration.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

Comme source d'uranium, on a introduit 500 g d'une solution d'acide phosphorique par voie humide (la concentration de P_2O_5 était de 30% en poids, et la concentration de U était de 114 ppm), que l'on avait obtenue par la décomposition d'une roche phosphatée produite en Floride avec de l'acide sulfurique, dans un récipient en polypropylène équipé d'un agitateur, et le récipient a été placé dans un bain d'huile pour maintenir la solution d'acide à 90°C. Comme traitement préliminaire pour réduire les ions d'uranium hexavalents présents dans la solution d'acide phosphorique en ions d'uranium tétravalents, on a ajouté , dans la solution d'acide, tout en agitant, 1,9 g

de poudre de fer.

Alors, on a ajouté, dans la solution d'acide phosphorique, 200 g de gypse β-hémihydraté, et on a agité la bouillie résultante pendant 30 minutes à 90°C pour provoquer un contact complet des particules de gypse hémihydraté avec la solution acide. Ensuite, la bouillie a été filtrée pour obtenir un gâteau de gypse hémihydraté, qui a été lavé d'abord avec de l'eau chaude et ensuite avec de l'acétone puis séché à l'air. En utilisant la liqueur mère séparée du gypse, on a traité une autre partie de 200 g de gypse β-hémihydraté, de la même façon, et une fois de plus on a utilisé la liqueur mère pour le même traitement d'une autre quantité de 200 g de gypse β-hémihydraté. Par analyse, les teneurs en uranium dans les matières premières et les trois lots de gypse β-hémihydraté après le traitement étaient comme indiquées au tableau 1 qui suit.

Tableau 1

	Poids (g)	Uranium (ppm)
Solution d'acide phosphorique	500	114
Gypse β-hémihydraté avant traitement	200 x 3	0
Gypse β-hémihydraté traité		
1er lot	197	61
2ème lot	195	59
3ème lot	198	59

Les trois lots de gypse β-hémihydraté traité ont été mélangés, et on a dispersé 550 g de ce gypse β-hémihydraté dans 1.000 ml d'eau et on a laissé subir l'hydratation et la transition résultante en gypse dihydraté à la température ambiante. Alors, le gypse a été

enlevé par filtration et lavé avec de l'eau, et les eaux de lavage ont été mélangées à la liqueur mère pour obtenir une solution de récupération atteignant 1.080 ml. Par analyse, on a pu confirmer que cette solution de récupération contenait 29,5 ppm d'uranium. En conséquence, on a calculé que la récupération d'uranium à l'étape d'hydratation était de 97,1%.

Cette solution de récupération a été neutralisée avec de l'ammoniaque aqueuse afin d'élever le pH de la solution de la valeur initiale de l'ordre de 1 à environ 6. Ce traitement a provoqué une précipitation des matières solides qui pesaient 0,172 g après séchage. L'uranate d'ammonium était un constituant du précipité et la teneur en U dans le précipité séché était de 18,5%. Par conséquent, on a récupéré, dans le traitement de précipitation, 99,9% de l'uranium contenu dans la solution de récupération.

EXEMPLE 2

Dans un récipient de polypropylène équipé d'un agitateur, on a ajouté 1,9 g de poudre de fer à 500 g de la solution d'acide phosphorique décrite à l'exemple 1 pour réduire l'uranium hexavalent en uranium tétravalent.

Alors, on a ajouté 100 g du gypse dihydraté (sous-produit de la fabrication d'acide phosphorique par voie humide), dans la solution d'acide phosphorique, et la bouillie résultante a été maintenue à 105°C en utilisant un bain d'huile et on a agité pendant 3 heures pour compléter ainsi la transition de toute la quantité du gypse dihydraté en gypse hémihydraté. Alors, la bouillie a été filtrée pour obtenir un gâteau de gypse dihydraté, qui a été lavé d'abord avec de l'eau chaude et ensuite avec de l'acétone puis séché à l'air. Le tableau 2 montre les valeurs analytiques de la teneur en uranium dans les matières premières ainsi que le gypse hémihydraté obtenu.

Tableau 2

	Poids (g)	Uranium (ppm)
Solution d'acide phosphorique	500	114
Gypse dihydraté	100	2
Gypse hémihydraté	83	655

Par les valeurs numériques du tableau 2, on peut comprendre qu'il y a eu transfert de 95,0% de l'uranium contenu dans la solution d'acide phosphorique vers le gypse hémihydraté.

A une étape suivante, on a dispersé 25 g du gypse hémihydraté contenant U dans 50 ml d'eau et on a laissé subir l'hydratation à la température ambiante, et le gypse hydraté a été enlevé par filtration et lavé avec de l'eau. Une autre quantité de 25 g du gypse hémihydraté a été hydratée de la même façon. Les liqueurs mères et les eaux de lavage des deux lots ont été mélangées pour obtenir une solution de récupération atteignant 50,8 ml. La concentration en uranium dans cette solution de récupération était de 632 ppm , et donc on a calculé que la récupération d'uranium à l'étape d'hydratation était de 98%.

Cette solution de récupération a été neutralisée avec une solution aqueuse de soude afin dêlever le pH de la solution de sa valeur initiale de l'ordre de 1 à 5,5 pour provoquer ainsi la précipitation des matières solides, pesant 0,191 g après séchage. Le diuranate de sodium était un constituant de ce précipité, et la teneur en U dans le précipité séché était de 16,8%. Par conséquent, la récupération d'uranium à cette étape a été calculée comme étant de 99,9%.

EXEMPLE 3

Dans un récipient de polypropylène équipé d'un agitateur, on a ajouté 1,2 g de poudre de fer à 300 g de la solution d'acide phosphorique décrite à l'exemple 1 afin de réduire l'uranium hexavalent.

Alors, on a ajouté , dans la solution d'acide phosphorique, 30 g de roche phosphatée de Floride BPL 76 et 44 g d'acide sulfurique à 56%, et on a maintenu le mélange résultant à 100°C en utilisant un bain d'huile et on a agité. Après écoulement de 2 heures, on a pu confirmer que la roche phosphatée s'était totalement décomposée avec formation de gypse hémihydraté. La bouillie a été filtrée pour obtenir un gâteau de gypse hémihydraté, qui a été lavé d'abord avec de l'eau chaude et ensuite avec de l'acétone puis séché à l'air. Le gypse hémihydraté séché pesait 36 g et contenait 126 ppm d'uranium. Par conséquent, la proportion de la quantité d'uranium contenu dans ce gypse hémihydraté à la quantité totale d'uranium contenu dans la solution d'acide phosphorique et la roche phosphatée était de 12%.

A une étape suivante, on a dispersé 25g du gypse hémihydraté contenant U dans 50 ml d'eau à la température ambiante pour hydrater le gypse. Le gypse hydraté a été enlevé par filtration et lavé avec de l'eau. L'eau de lavage a été mélangée à la liqueur mère pour obtenir 53 ml d'une solution de récupération. La concentration d'uranium dans cette solution était de 55 ppm, et donc la récupération d'uranium à l'étape d'hydratation a été calculée comme étant de 93%.

Cette solution de récupération a été neutralisée avec de l'ammoniaque aqueuse afin d'élever le pH de la solution de sa valeur initiale de l'ordre de 1, à 6 pour provoquer ainsi une précipitation des matières solides, qui pesaient 0,0192 g après séchage. L'uranate d'ammonium était un constituant du précipité, et la teneur en U dans le précipité séché était de 15,1%. Par conséquent, la récupération d'uranium à cette étape a été calculée comme étant de 99,5 %.

EXEMPLE 4

On a préparé un acide mélangé en ajoutant 30 g d'acide sulfurique à 98%, à 300 g d'acide phosphorique par voie humide (la concentration en P_2O_5 était de 30% en poids, la concentration en F était de 1,9%, la concentration en U était de 100 ppm) obtenu par décomposition d'une roche phosphatée produite en Floride avec de l'acide sulfurique. Toute la quantité de l'acide mélangé a été introduite dans un récipient de polypropylène équipé d'un agitateur, et on a placé le récipient dans un bain d'huile pour maintenir l'acide mélangé à 87°C. Comme traitement préliminaire pour réduire l'uranium hexavalent présent dans l'acide mélangé en uranium tétravalent, on a ajouté, dans l'acide mélangé, tout en agitant, 0,2 g de poudre de fer.

Alors, on a ajouté à l'acide mélangé 40 g de gypse dihydraté (concentration en U de 2 ppm), et on a maintenu la bouillie résultante à 87°C pendant 1 heure avec agitation continue pour obtenir ainsi une transition complète du gypse dihydraté en gypse hémihydraté. Ensuite, on a ajouté, à la bouillie de gypse, 32 g de roche phosphatée de Floride BPL 75 (la teneur en P_2O_5 était de 34,4%, la concentration en U était de 100 ppm) et la bouillie a été maintenue à 87°C avec agitation continue pendant 2 heures. On a pu confirmer que la roche phosphatée était totalement décomposée par l'acide mélangé avec formation du gypse hémihydraté. Alors, la bouillie a été filtrée pour obtenir 332 g d'une solution d'acide phosphorique, qui contenait 30,3% de P_2O_5 et 5 ppm de U, et un gâteau de gypse hémihydraté qui a d'abord été lavé avec de l'eau chaude et ensuite avec de l'acétone puis séché à l'air. Le gypse hémihydraté séché pesait 74 g et contenait 426 ppm de U. Par conséquent, la proportion de la quantité d'uranium contenu dans ce gypse hémihydraté à la quantité totale d'uranium contenu dans l'acide phosphorique par voie humide utilisé comme matière première et la roche phosphatée ajoutée était de 95%.

A une étape suivante, on a dispersé 60 g du gypse hémihydraté contenant U dans 70 ml d'eau à la température ambiante, pour hydrater le gypse. Le gypse hydraté a été enlevé par filtration et lavé avec de l'eau, et l'eau de lavage a été mélangée à la liqueur mère pour obtenir une solution de récupération atteignant 72 ml. La concentration en U dans cette solution était de 348 ppm, et donc on a calculé que la récupération de U à l'étape d'hydratation était de 98%.

Cette solution de récupération a été neutralisée avec une solution aqueuse de soude afin d'élever le pH de la solution de sa valeur initiale de l'ordre de 1, à 5,5 pour provoquer ainsi une précipitation de matières solides, qui pesaient 0,167 g après séchage. Le diuranate de sodium était un constituant du précipité et la teneur en U dans le précipité séché était de 15,0%. Par conséquent, la récupération d'uranium à cette étape était de 99,9% et la récupération totale d'uranium par ce procédé de récupération a été calculée comme étant de 93% (0,95 x 0,98 x 0,999).

EXEMPLE 5

On a préparé un acide mélangé en ajoutant 30 g d'acide sulfurique à 98% à 300 g d'un acide phosphorique défluoré (concentration en P_2O_5 de 30% en poids, concentration en F de 0,5%, concentration en U de 100 ppm) obtenu en soumettant l'acide phosphorique par voie humide utilisé à l'exemple 4, à un traitement de défluoration. Toute la quantité de l'acide mélangé a été introduite dans un récipient de polypropylène équipé d'un agitateur et on a ajouté 0,2 g de poudre de fer dans l'acide mélangé pour la réduction de l'uranium hexavalent présent dans l'acide mélangé.

En utilisant l'acide mélangé ainsi préparé, la transition de 40 g de gypse dihydraté en gypse hémihydraté et la décomposition de 32 g de la roche phosphatée de Floride décrite à l'exemple 4 ont été effectuées par le même processus et dans les mêmes conditions. Par suite,

on a obtenu 330 g d'une solution d'acide phosphorique et 75 g (après lavage et séchage) de gypse hémihydraté. La solution d'acide phosphorique contenait 30,5% de P_2O_5 et 3 ppm de U et le gypse hémihydraté contenait 429 ppm de U. Par conséquent, la récupération d'uranium en ce stade était de 97%.

Alors, on a hydraté 60 g du gypse hémihydraté contenant U en le dispersant dans 70 ml d'eau à la température ambiante. Le gypse hémihydraté a été retiré par filtration et lavé avec de l'eau, et l'eau de lavage a été mélangée à la liqueur mère pour obtenir 72 ml d'une solution de récupération . La concentration en U dans cette solution de récupération était de 350 ppm, et donc la récupération de U à l'étape d'hydratation était de 98%.

Cette solution de récupération a été neutralisée avec de l'ammoniaque aqueuse afin d'élever le pH de la solution de sa valeur initiale de l'ordre de 1,à 6 afin de provoquer ainsi une précipitation des matières solides, qui pesaient 0,136 g après séchage. L'uranate d'ammonium était un constituant du précipité et la teneur en U dans le précipité était de 18,5%. Par conséquent, la récupération d'uranium à cette étape était de 99,9% et la récupération totale d'uranium par ce processus de récupération a été calculée comme étant de 95% (0,97 x 0,98 x 9,999).

REVENDICATIONS

1.- Procédé de récupération d'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique obtenu par voie humide, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

(a) mettre du gypse hémihydraté en contact avec la solution d'acide phosphorique par voie humide afin de transférer ainsi l'uranium dissous dans la solution d'acide phosphorique dans le gypse hémihydraté;

(b) séparer le gypse hémihydraté de la solution d'acide phosphorique;

(c) disperser le gypse hémihydraté séparé dans l'eau afin d'hydrater ainsi le gypse hémihydraté en gypse dihydraté avec le transfert de l'uranium du gypse sous hydratation dans l'eau;

(d) séparer une solution aqueuse contenant de l'uranium obtenue à l'étape (c), du gypse dihydraté; et

(e) ajouter un agent précipitant dans la solution séparée contenant de l'uranium pour former un précipité qui contient un composé d'uranium insoluble dans l'eau.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une étape préliminaire de réduction de l'uranium hexavalent présent dans la solution d'acide phosphorique par voie humide en uranium tétravalent avant l'étape (a) précitée.

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on ajoute du fer métallique à la solution d'acide phosphorique, à l'étape préliminaire précitée.

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) précitée est accomplie par contact direct du gypse hémihydraté avec la solution d'acide phosphorique à une température suffisamment élevée pour empêcher l'hydratation du gypse hémihydraté.

5.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'étape (a) précitée est accomplie en dispersant le gypse hémihydraté dans la solution d'acide phosphorique.

6.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'étape (a) précitée est accomplie en faisant passer la solution d'acide phosphorique dans une couche du gypse hémihydraté.

7.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) précitée comprend les sous-étapes de disperser le gypse dihydraté dans la solution d'acide phosphorique et de maintenir la bouillie résultante à une température élevée adaptée à la transition du gypse dihydraté en gypse hémihydraté.

8.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) précitée comprend les sous-étapes d'ajouter de l'acide sulfurique et une roche phosphatée dans la solution d'acide phosphorique, et de maintenir le mélange résultant à une température élevée adaptée à la décomposition acide de la roche phosphatée avec formation du gypse hémihydraté.

9.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) précitée comprend les sous-étapes de (i) ajouter de l'acide sulfurique à la solution d'acide phosphorique afin de préparer une solution d'acide mélangé où la quantité de H_2SO_4 ne dépasse pas 25% en poids, (ii) disperser le gypse dihydraté dans ladite solution d'acide mélangé et maintenir la bouillie résultante à une température élevée adaptée à la transition du gypse dihydraté en gypse hémihydraté, et (iii) ajouter une roche phosphatée à la bouillie après la fin de la sous-étape (ii) et maintenir le mélange résultant à une température élevée adaptée à la décomposition acide de la roche phosphatée avec formation de gypse hémihydraté, la quantité de la roche phosphatée étant ajustée de façon à consommer toute la quantité de H_2SO_4 présent dans le mélange pour la décomposition de la roche phosphatée avec formation de gypse hémihydraté.

10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la quantité de H_2SO_4 dans la solution d'acide mélangé préparée à la sous-étape (i) précitée est comprise

entre 5 et 15% en poids.

11.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la température à la sous-étape (ii) précitée est comprise entre 85 et 90°C.

12.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la quantité de gypse dihydraté utilisé à la sous-étape (ii) précitée est telle que la quantité de gypse dans la bouillie précitée soit comprise entre 5 et 40% en poids.

13.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'une partie du gypse dihydraté séparé à l'étape (d) précitée est recyclée vers la sous-étape (ii) précitée de l'étape (a) précitée.

14.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral de l'eau au gypse hémihydraté à l'étape (c) précitée est compris entre 0,1:1 et 20:1.

15.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent précipitant précité est une base inorganique.

16.- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'agent précipitant précité est choisi dans le groupe consistant en soude et ammoniac

17.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent précipitant précité est un sel ferreux.

18.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent précipitant précité est un composé d'un chélate organique.

19.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution d'acide phosphorique par voie humide précitée est une solution d'acide phosphorique défluorée où la teneur en fluor ne dépasse pas 0,5%.

Pl unique

2500429

