



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**O 011 516**  
**B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- (45) Date de publication du fascicule du brevet: **28.09.83**      (51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 01 G 43/00, C 22 B 60/02**  
(21) Numéro de dépôt: **79400627.0**  
(22) Date de dépôt: **07.09.79**

---

(54) Procédé pour la récupération de l'uranium contenu dans des composés phosphatés.

(30) Priorité: **08.09.78 FR 7825815**

(43) Date de publication de la demande:  
**28.05.80 Bulletin 80/11**

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**28.09.83 Bulletin 83/39**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE**

(56) Documents cités:  
**US - A - 2 866 680**

(73) Titulaire: **COMPAGNIE FRANCAISE DES MINERAIS D'URANIUM**  
**Tour Maine-Montparnasse 33, avenue du Maine F-75751 Paris Cedex (FR)**

(72) Inventeur: **Demarthe, Jean-Michel**  
**7, rue Victor-Hugo**  
**F-78220 Viroflay (FR)**  
Inventeur: **Solar, Serge**  
**4, avenue de la Clairière**  
**F-78120 Rambouillet (FR)**

(74) Mandataire: **Hammond, William et al,**  
**Service de la Propriété Industrielle du Groupe IMETAL Minemet Recherche 1, avenue Albert Einstein**  
**F-78191 Trappes Cedex (FR)**

**EP O 011 516 B1**

---

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## 0 011 516

### Procédé pour la récupération de l'uranium contenu dans des composés phosphatés

La présente invention concerne un procédé pour la récupération de l'uranium contenu dans des composés phosphatés solides ou en solution. Elle a plus particulièrement pour objet un procédé de récupération de l'uranium présent dans une phase organique sous la forme d'un sel de diester pyrophosphorique.

5 On sait que les phosphates naturels sont, pour l'essentiel, composés de phosphates tricalciques qui ne peuvent absolument pas être assimilés par les plantes, de sorte qu'ils ne sauraient être utilisés comme engrais. C'est pourquoi l'essentiel de l'activité de l'industrie des phosphates consiste à transformer les phosphates tricalciques naturels en phosphates assimilables par les plantes et, plus particulièrement, en superphosphates qui constituent des engrais largement employés.

10 La première étape de cette transformation est une lixiviation acide, en général sulfurique, qui convertit le phosphate tricalcique en acide phosphorique et en sulfate de calcium insoluble. Cette lixiviation libère en outre les divers métaux, tels que l'uranium, le thorium, le vanadium et les métaux des terres rares, qui se sont trouvés piégés dans le gisements de phosphates au cours des âges.

15 La concentration de ces métaux dans les minéraux phosphatés est très faible. Ainsi, pour l'uranium, elle est généralement comprise entre 0,005 et 0,02%. Bien que ces teneurs soient basses, et en raison de la valeur marchande élevée de l'uranium et de son caractère stratégique, et on a cherché depuis un quart de siècle à récupérer l'uranium contenu dans les solutions de lixiviation acide des minéraux phosphatés.

20 Parmi les divers procédés de récupération qui ont été envisagés, un seul a fait l'objet d'une exploitation industrielle importante. Il consiste à soumettre la solution de lixiviation à une extraction liquide-liquide au moyen d'une phase organique contenant un diester de l'acide pyrophosphorique, qui sera également appelé par la suite acide dialcoyle pyrophosphorique.

25 Cette technique qui est décrite en particulier dans le brevet des Etats-Unis US—A 2.866.680, permet d'épuiser très rapidement et très complètement l'uranium présent, même à de très faibles teneurs, dans divers types de solutions.

30 Toutefois, si cette utilisation de pyrophosphates présente de grands avantages, elle comporte néanmoins de graves inconvénients. Ainsi, les pyrophosphates s'hydrolysent très rapidement, ce qui oblige à renouveler souvent la phase organique d'extraction liquide-liquide et obère gravement les coûts d'exploitation de ce procédé. Par ailleurs, le complexe uranium-pyrophosphate est si stable qu'il faut un réactif très puissant pour réextraire l'uranium.

35 C'est ainsi que, jusqu'alors, les essais d'élution en milieu alcalin n'ont pas permis la régénération de l'ester pyrophosphorique et ont généralement conduit à des précipités d'un pyrophosphate organique d'uranium qu'il fallait griller pour en éliminer toute trace organique.

Jusqu'à une date récente, seul l'emploi de l'acide fluorhydrique avait donné des résultats appréciables pour cette réextraction. Toutefois, l'utilisation de cet acide, d'une part accélère considérablement l'hydrolyse des pyrophosphates, avec tous les inconvénients que cela entraîne et qui ont été rappelés ci-dessus, et, d'autre part, impose de faire appel à des matériaux très coûteux en raison du caractère toxique et corrosif de l'acide fluorhydrique.

40 Un inconvénient supplémentaire du procédé connu qui vient d'être décrit réside dans le fait que les diesters de l'acide pyrophosphorique ne sont pas très sélectifs, de sorte qu'ils extraient, en plus de l'uranium, une partie importante des autres métaux piégés dans les phosphates. Lors de la réextraction, ces métaux sont indistinctement précipités par l'acide fluorhydrique et ils rendent très impur le fluorure d'uranium que l'on obtient.

45 Un progrès important a été apporté par le procédé pour la récupération de l'uranium contenu dans des solutions phosphatées qui est décrit dans la demande de brevet français FR—A 7725899 déposée par la demanderesse. Toutefois, ce procédé nécessite la mise en oeuvre de matériel relativement coûteux en raison du caractère colloidal des précipités et donc, de la relative difficulté à séparer les phases liquide, aqueuse ou organique des phases solides. Le caractère colloidal des précipités est essentiellement dû à leur imprégnation par des composés de l'acide dialcoyle pyrophosphorique.

50 C'est pourquoi l'un des buts de la présente invention est de fournir un nouveau procédé de récupération de l'uranium présent dans des composés phosphatés au moyen d'une phase organique contenant un acide dialcoyle pyrophosphorique, procédé dans lequel la consommation en ce dernier est fortement diminuée par rapport aux procédés connus.

55 Un autre but de l'invention est de fournir un procédé de réextraction de l'uranium présent dans une phase organique qui contient un diester de l'acide pyrophosphorique, ce procédé évitant l'emploi de l'acide fluorhydrique.

60 Un but supplémentaire de l'invention est de fournir un nouveau procédé de récupération de l'uranium contenu dans des solutions phosphatées qui permette des opérations aisées de séparation liquide-solide et liquide-liquide des sels obtenus et qui réduise l'imprégnation de ces derniers par les composés de l'acide dialcoyle pyrophosphorique.

Ces buts, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen du procédé selon l'invention qui est caractérisé par le fait qu'on utilise une phase organique contenant un acide dialcoyle

## 0 011 516

pyrophosphorique et au moins une mole d'un agent de solubilisation du dialcoyle pyrophosphate double d'uranium et d'ammonium par mole d'acide dialcoyle pyrophosphorique et par le fait qu'il comporte les étapes suivantes, effectuées à une température ne dépassant pas 50°C.

- 5 a) on fait barboter dans ladite phase organique préalablement chargée en uranium de l'ammoniac anhydre pour précipiter le sel d'ammonium de l'acide dialcoyle pyrophosphorique en excès;
- b) on réalise une séparation liquide-solide pour séparer de la phase organique le sel d'ammonium de l'acide dialcoyle pyrophosphorique précipité au cours de l'étape précédente, ledit agent de solubilisation du dialcoyle pyrophosphate double d'uranium et d'ammonium étant un composé liposoluble qui présente des doublets électroniques susceptibles de donner des liaisons hydrogène avec
- 10 les diesters de l'acide pyrophosphorique.

Les chaînes alcooliques de l'acide dialcoyle pyrophosphorique spécifié ci-dessus peuvent être linéaires ou ramifiées.

- Elles peuvent également comporter d'autres fonctions que la fonction alcool et, en particulier, elles peuvent présenter une ou plusieurs fonctions éther. Comme alcools susceptibles d'être estérifiés pour donner des pyrophosphates de dialcoyle présentant une ou plusieurs fonctions éther, on peut citer les alcools obtenus par condensation d'un alcool lourd tel que défini ci-après, avec un oxyde d'alcène, tel que l'oxyde d'éthylène ou de propylène. Par l'expression "alcool lourd" utilisée ci-dessus, on entend un alcool dont le radical alcoyle comprend de 4 à 20 atomes de carbone et, de préférence, de 6 à 12 atomes de carbone.

- 20 Comme diester de l'acide pyrophosphorique, on peut, en particulier, utiliser l'acide dicaproyle pyrophosphorique, ou pyrophosphate de dioctyle qui, par la suite, sera parfois désigné par son sigle anglo-saxon: "OPPA" (octyl pyrophosphoric acid).

En ce qui concerne la condensation des alcools définis plus haut avec l'anhydrique phosphorique  $P_2O_5$ , condensation qui conduit aux pyrophosphates utilisés dans le procédé selon la présente invention, elle peut être réalisée selon la méthode décrite dans le brevet des Etats-Unis US—A 2.947.774.

D'autre part, les recherches qui ont conduit à la présente demande de brevet ont montré que l'on pouvait choisir comme agent de solubilisation, des composés liposolubles qui présentent des doublets électroniques susceptibles de donner des liaisons hydrogène avec les diesters de l'acide pyrophosphorique. Parmi ces composés, on peut citer les phosphates de trialcoyle comme, par exemple, le phosphate de tributyle, qui sera parfois désigné par la suite au moyen de son sigle anglo-saxon "TBP" (tributyl phosphate), les oxydes de trialcoylphosphine comme, par exemple, l'oxyde de trioctylphosphine, et les alcools lourds au sens défini ci-dessus.

Ces composés ont également la propriété d'accroître la résistance à l'hydrolyse des pyrophosphates.

De préférence, la phase organique contient de deux à cinq moles d'agent de solubilisation par mole d'acide dialcoyle pyrophosphorique.

L'un des agents de solubilisation préféré est l{octanol-2}.

La pression à laquelle est réalisée l'invention est de préférence la pression atmosphérique pour des raisons de simplicité.

La température ne doit pas être supérieure à 50°C, faute de quoi l'acide dialcoyle pyrophosphorique s'hydrolyse très rapidement. On choisit donc de préférence la température ambiante, c'est-à-dire de 15 à 30°C.

La concentration de l'acide dialcoyle pyrophosphorique dans la phase organique est de préférence comprise entre 1 et 10% en poids, le reste de cette phase étant constitué par un diluant choisi parmi ceux qui sont bien connus des spécialistes en la matière comme le kérostone et le dodécane.

La phase organique spécifiée ci-dessus peut être chargée en uranium, soit par mise en contact avec une solution uranifère acide de phosphate dont le pH est inférieur ou égal à 2 et de préférence inférieur ou égal à 1, soit par extraction solide-liquide d'un composé phosphaté uranifère, par exemple un minéral de phosphate.

Avant la mise en oeuvre de l'étape a), il convient de vérifier si la teneur en eau de la phase organique est suffisamment faible, c'est-à-dire si elle est inférieure à un pour mille. Si cette teneur est trop élevée, il y a lieu de procéder à un séchage de manière à l'abaisser en-dessous de la teneur limite, soit par centrifugation ou par tout moyen physique propre à éliminer l'eau en suspension dans la phase organique, soit par mise en contact de la phase organique avec un des composés choisis dans le groupe formé par les agents de déshydratation suivants:

- sulfate de calcium anhydre;
- chlorure de calcium;
- alumine;
- 60 — gel de silice;
- tamis moléculaire.

L'ammoniac gazeux ajouté dans la phase aqueuse pendant l'étape a) doit être en quantité au moins égale à la quantité nécessaire pour transformer l'acide dialcoyle pyrophosphorique en excès en son sel double d'ammonium. L'ammoniac en excès ne reste pas dans la phase organique et se dégage 65 dans l'atmosphère. Il convient donc, pour économiser ce réactif coûteux, de limiter la quantité

## 0 011 516

d'ammoniac introduit. Une mise en oeuvre satisfaisante consiste à choisir comme quantité d'ammoniac ajouté au cours de l'étape a) deux à cinq moles d'ammoniac par mole d'acide dialcoyle pyrophosphorique.

La durée de l'étape a) est avantageusement comprise entre une demi-heure et deux heures et de 5 préférence voisine d'une heure.

L'étape b) peut être réalisée par filtration, cyclonage ou centrifugation.

La présente invention repose en partie sur la découverte que le caractère colloïdal et/ou visqueux des précipités obtenus au cours de la réextraction de l'uranium était dû à la présence d'acide dialcoyle pyrophosphorique en excès, c'est-à-dire non lié à un atome d'uranium dans la phase organique.

Le but des étapes a) et b) donc d'éliminer l'acide dialcoyle pyrophosphorique en excès dans la 10 phase organique et de le récupérer sous forme solide. Cet acide dialcoyle pyrophosphorique, sous forme de sel d'ammonium, n'est pas soumis à l'étape de réextraction et peut être directement recyclé vers l'étape de traitement des composés phosphatés pour en extraire l'uranium. Ainsi, une part importante de l'acide dialcoyle pyrophosphorique n'est pas confrontée à des conditions propres à en 15 faciliter l'hydrolyse.

Ainsi les étapes a) et b) permettent de substantielles économies de réactif et ce, même si les étapes ultérieures de réextraction de l'uranium facilitent l'hydrolyse de l'acide dialcoyle pyrophosphorique.

L'introduction des étapes a) et b) dans le procédé décrit plus haut de réextraction à partir d'acide 20 fluorhydrique permet donc une économie substantielle de réactifs.

Le procédé pour la récupération de l'uranium contenu dans des solutions phosphatées décrit dans la demande de brevet français FR.A 7725899 déposée par la Demanderesse comprend une étape a) de mise en contact de la solution phosphatée uranifère de départ avec une phase organique contenant un diester de l'acide pyrophosphorique et une étape b) de mise en contact avec une solution alcaline de la 25 phase organique chargée en uranium obtenue à l'étape a) précédente. Entre ces deux étapes, on peut facilement insérer les deux étapes a) et b) du procédé selon la présente invention. Appliquées à ce procédé antérieur, ces deux étapes diminuent notablement la consommation en acide dialcoyle pyrophosphorique et facilitent beaucoup les opérations ultérieures de récupération de l'uranium, des actinides et des terres rares, ainsi que de l'acide dialcoyle pyrophosphorique entraîné par l'uranium.

Toutefois, selon une mise en oeuvre préférée de la présente invention, la phase organique issue 30 de l'étape b) est traitée selon l'étape suivante:

c) on met en contact la phase liquide issue de l'étape b) avec une phase aqueuse dont le volume est compris entre 10% et 0,5% de celui de la phase organique, et de préférence compris entre 2 et 1%, puis on sépare la phase organique des phases aqueuse et solide.

Compte tenu de la durée de mise en contact (un quart d'heure à une heure) et du fait qu'aucune 35 précaution n'est prise pour éviter l'oxydation de l'uranium IV en uranium VI, il n'a pas été jusqu'à présent nécessaire de prévoir la présence d'un agent d'oxydation dans la phase aqueuse de l'étape c). Toutefois, il est possible d'ajouter à cette phase aqueuse un tel agent d'oxydation.

Comme agent d'oxydation, on peut utiliser le chlore, les hypochlorites, les chlorates et, d'une 40 manière plus générale, tous les agents d'oxydation dont le potentiel normal apparent est supérieur à 300 millivolts par rapport à l'électrode à l'hydrogène. Il convient de signaler cependant qu'il est préférable d'utiliser l'eau oxygénée, les persulfates, ainsi que tous les corps engendrant de l'eau oxygénée au contact de l'eau comme, par exemple, l'oxylithe.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, le procédé comporte en outre l'étape 45 suivante:

d) on traite les phases aqueuse et solide issues de l'étape c) par de l'ammoniaque.

Avantageusement, on fait en sorte que le pH obtenu après l'addition d'ammoniaque soit compris entre 8 et 10, et, de préférence, entre 9 et 10.

Pour atteindre ces valeurs de pH et pour obtenir une bonne solubilisation de l'acide dialcoyle 50 pyrophosphorique, il est préférable que la quantité d'ammoniaque ajouté à l'étape d) soit égale à une valeur comprise entre une et quatre moles par gramme de phosphore contenu initialement dans les phases aqueuse et solide issues de l'étape c), la concentration de l'ammoniaque utilisé étant avantageusement comprise entre 1 et 4 N, et, de préférence, entre 1,5 et 2,5 N.

Le traitement de l'étape d) dure de préférence une demie-heure à deux heures. Au cours de ce 55 traitement, l'oxydation de l'uranium IV en uranium VI se poursuit si elle n'était pas complète après l'étape c). On peut ajouter au cours de cette étape un agent d'oxydation tel que défini ci-dessus.

Selon une mise en oeuvre préférée de l'invention, le procédé comporte en outre l'étape suivante:  
e) on sépare l'une de l'autre les phases liquide et solide présentes dans le mélange réactionnel obtenu après l'étape d).

Cette étape e) peut être réalisée par filtration, cyclonage ou, de préférence, centrifugation.

La phase liquide ainsi séparée peut être avantageusement traitée de la manière suivante:

f) on réunit la phase liquide obtenue dans l'étape e) et la phase solide de l'étape b), puis on acidifie le mélange ainsi obtenu au moyen d'un acide minéral fort;

g) on extrait le mélange réactionnel de l'étape f) au moyen d'une partie au moins de la phase 65 organique issue de l'étape c) pour obtenir, d'une part, une phase organique chargée en acide dialcoyle

## 0.011 516

pyrophosphorique et, d'autre part, une solution du sel d'ammonium de l'acide fort utilisé dans l'étape f).

Au cours de l'étape f), l'acide minéral fort utilisé peut être l'un quelconque des acides minéraux forts existants à l'exception de ceux dont le potentiel redox est suffisant pour réagir avec l'acide dialcoyle pyrophosphorique et l'oxyder. Il convient donc d'éviter l'emploi de l'acide nitrique.

5 En raison de la valeur commerciale élevée des phosphates d'ammonium, l'acide minéral fort préféré est l'acide phosphorique.

La phase solide obtenue au cours de l'étape d) et séparée dans l'étape e) est de préférence traitée selon la séquence d'étapes suivantes:

- 10 h) on redissout le phase solide de l'étape e) au moyen d'un acide minéral fort;  
j) on met en contact le mélange réactionnel de l'étape h) avec une phase organique pour réextraire l'acide dialcoyle pyrophosphorique;  
k) on traite la phase aqueuse résiduelle pour en récupérer le fer, l'uranium, les actinides et les terres rares.

15 De préférence la phase organique mise en oeuvre dans l'étape j) a une composition identique à celle issue de l'étape c) ou bien est une fraction de cette dernière.

La phase organique ayant réextract l'acide dialcoyle pyrophosphorique à l'étape j) est avantageusement recyclée vers l'étape a).

20 Ainsi que cela est indiqué ci-dessus, il a été montré que les agents de solubilisation doivent être des composés liposolubles qui présentent des doublets électroniques susceptibles de donner des liaisons hydrogène avec les diesters de l'acide pyrophosphorique. Parmi ces composés, on peut citer les phosphates de trialcoyle comme, par exemple, le phosphate de tributyle, qui sera parfois désigné par la suite au moyen de son sigle anglo-saxon "TBP" (tributyl phosphate), les oxydes de trialcoylphosphine comme, par exemple, l'oxyde de trioctylphosphine, et les alcools lourds.

Il a été également montré que parmi ces agents ceux qui convenaient le mieux étaient les alcools 25 lourds tels que définis dans la demande principale, c'est-à-dire des alcools dont le radical alcoyle comporte 4 à 20 atomes de carbone et de préférence de 6 à 12.

On a également montré que ces agents devaient être de préférence dans un rapport d'au moins 0,5 mole par mole d'acide dialcoyle pyrophosphorique.

Toutefois, l'utilisation de ces agents se traduit en général par un effet d'antisynergie vis-à-vis du 30 pouvoir d'extraction des acides dialcoyle pyrophosphoriques, soit que cet effet soit direct, soit que les agents de stabilisation aient tendance à favoriser l'extraction du fer présent dans les solutions phosphatées par rapport à celle de l'uranium. Cet effet défavorable est particulièrement gênant lorsque l'on désire extraire l'uranium des solutions phosphatées ayant une concentration en fer comprise entre 1 et 30 grammes par litre et surtout lorsque la concentration en fer dépasse 5 grammes par litre.

35 C'est pourquoi un but supplémentaire de la présente invention est de fournir un procédé qui favorise l'extraction de l'uranium par rapport à celle du fer.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui permette l'épuisement complet de l'uranium présent dans les solutions phosphatées.

Ces buts, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen d'une mise en 40 oeuvre qui consiste à choisir une concentration en acide dialcoyle pyrophosphorique dans la phase organique comprise entre 0,1 et 0,4 M, et de préférence entre 0,15 et 0,25 M.

Il convient de signaler que contrairement à ce qui était divulgué auparavant, l'utilisation de l'acide dialcoyle pyrophosphorique à de tels niveaux de concentration ne présente pas de difficultés lors de la mise en contact d'une solution phosphatée avec la phase organique et qui si l'on réalise la mise en contact avec un rapport entre la phase organique et la phase aqueuse (O/A) compris entre 1 et 1/50ème, aucun problème d'émulsion n'apparaît. Lorsque l'on désire travailler avec un rapport O/A inférieur à 1/50ème et supérieur à 1/200ème, il est possible d'éviter les problèmes d'émulsion en réalisant l'extraction à une température supérieure à 30°C et de préférence entre 35 et 45°C. Par ailleurs, les problèmes d'émulsion ne surviennent que lorsque la solution phosphatée a été mal réduite.

50 Cette mise en oeuvre repose sur le fait que de manière surprenante le rapport entre l'uranium extrait et le fer extrait croît de façon notable avec la concentration d'acide dialcoyle pyrophosphorique dans la phase organique et que contrairement aux études théoriques antérieures, le rapport entre l'uranium extrait et la concentration en acide di-octyl pyrophosphorique croît avec cette dernière. Cette contradiction est difficile à expliquer mais pourrait être due au fait que le fer est présent en forte proportion dans les solutions phosphatées traitées par la demanderesse tandis qu'il n'y en avait pas dans les études théoriques antérieures.

Il convient également de noter que la présence d'agents de solubilisation et de stabilisation facilite gradement la dissolution de l'acide dialcoyle pyrophosphorique.

On peut également souligner qu'un des avantages d'utiliser une forte concentration en acide 60 dialcoyle pyrophosphorique est de permettre soit de réduire les contraintes relatives à la réduction de la solution, soit d'épuiser complètement une solution uranifère d'acide phosphorique à 30% avec relativement peu d'étages d'extraction.

A titre d'exemple, on peut souligner qu'en utilisant une phase organique contenant environ 0,1 mole par litre d'acide octyl pyrophosphorique et 0,1 mole d'alcool octyle, on a pu, en quatre étages, 65 extraire 99% de l'uranium contenu dans une solution phosphatée à 30% d'acide phosphorique

## 0 011 516

contenant 10 grammes par litre de fer et dont le rapport entre le fer III et le fer totale n'excède pas 2%, 100 milligrammes par litre d'uranium ainsi que les impuretés indiquées en pages 3 et 4 de la présente invention.

Les exemples non limitatifs suivants ont pour but de mettre les spécialistes à même de déterminer aisément les conditions opératoires qu'il convient d'utiliser dans chaque cas particulier.

Les exemples 1 à 5 sont divisés en deux parties. La première partie n'a pas l'invention pour objet et ne sert que d'élément de comparaison à la deuxième partie qui exemplifie l'invention proprement dite.

10

### Exemple 1

Réextraction de l'uranium et du fer d'une phase organique chargée ne contenant pas d'octanol (3% OPPA + 97% kérósène).

Etude cinétique de la précipitation de l'acide dialcoyle pyrophosphorique, de l'uranium et du fer.  
Mode opératoire:

15

Dans une phase organique chargée en uranium, on fait barboter de l'ammoniac avec un débit de 25 litres à l'heure. On prélève des échantillons de phase organique pour analyse après 5 minutes, 15 minutes, 30 minutes, 60 minutes de réaction. En même temps que la dernière prise d'échantillon, la réaction est arrêtée et le mélange réactionnel est soumis à une centrifugation d'une durée de 60 minutes (2100 tours/minute).

20

Résultats:

Composition de la phase organique

25	Temps (minutes)	U mg/l	Fe mg/l	P mg/l
	0	830	193	3500
30	5	32	6	< 200
	15	29	7	< 200
35	30	34	7	< 200
	60	50	9	< 200
40	60+centrifugation	140	26	< 200

40

On constate qu'après 5 minutes de barbotage, la quasi-totalité de l'uranium, du fer et du phosphore est dans le précipité. En augmentant la durée de réaction, on redissout partiellement l'uranium et le fer déjà précipités. Le phénomène est encore plus marqué après une heure de centrifugation.

### Exemple 2

Réextraction de l'uranium et du fer d'une phase organique chargée contenant de l'octanol (3% OPPA + 3% octanol + 94% kérósène).

50 Etude cinétique de la précipitation sélective de l'acide dialcoyle pyrophosphorique en excès.  
Mode opératoire:

Dans une phase organique chargée en uranium, on fait barboter de l'ammoniac avec un débit de 25 litres à l'heure. On prélève des échantillons de phase organique pour analyse après 5 minutes, 10 minutes, 15 minutes, 30 minutes, 60 minutes, 90 minutes. En même temps que la dernière prise 55 d'échantillon, la réaction est arrêtée et le mélange réactionnel est soumis à une centrifugation d'une durée de 60 minutes (2100 tours/minute).

Résultats:

60

65

# 0 011 516

## Composition de la phase organique

	Temps (minutes)	U g/l	Fe mg/l	P g/l
5	0	1,12	220	3,50
	5	1,13	215	2,32
10	10	1,13	205	1,80
	15	1,13	205	1,68
15	30	1,17	215	1,66
	60	1,13	210	1,64
	90	1,08	215	1,61
20	90+centrifugation	1,15	215	1,58

Contrairement à ce qui passait dans l'exemple précédent, l'uranium et le fer restent en solution tandis que le phosphore précipite en partie. La concentration de ce dernier dans le phase organique diminue d'abord rapidement de 3,5 à 1,7 g/l après 15 minutes de réaction, puis, très lentement.

### Exemple 3

#### Comportement du précipité de l'exemple 2

Après 90 minutes de réextraction et 60 minutes de centrifugation, on recueille:  
 phase organique: 740 ml  
 précipité: 49 g

Le précipité est divisé en deux parties qui seront reprises respectivement par de l'eau et de l'ammoniaque deux fois normal.

#### 3.1. La reprise à l'eau du précipité.

Conditions opératoires: précipité: 24,5 g

H<sub>2</sub>O: 100 ml

durée d'agitation: 30 minutes à 30°C

durée de centrifugation: 60 minutes

#### Résultats:

### Composition du précipité

	Précipité	Poids humide g	Poids sec g	Humidité %	U	Fe	P	Observations
55	Interface	1,70	0,10	94	ND	ND	ND	Tout le précipité reste à l'interface

ND: non déterminé.

# 0 011 516

## Composition de la phase aqueuse

5	Volume ml	U mg/l	Fe mg/l	P g/l	Observations
	phase aqueuse	105	253	16	7,70

10 3.2. La reprise à l'ammoniaque 2N du précipité  
 Les conditions opératoires sont identiques à celle de l'exemple 3.1., mais on remplace 100 ml d'eau par 100 ml d'ammoniaque.

15 Résultats:

## Composition du précipité

20	Précipité	Poids humide g	Poids sec g	Humidité %	U	Fe	P	Observations
	Interface	1,04	0,06	94	ND	ND	ND	Tout le précipité reste à l'inter- face

30 ND: non déterminé.

## Composition de la phase aqueuse

35	Volume ml	U mg/l	Fe mg/l	P g/l	Observations
	phase aqueuse	105	125	13	7,15

40 Le précipité est constitué en grande partie de sels d'ammonium d'OPPA qui sont solubles dans l'eau et l'ammoniaque dilué.

### Exemple 4

45 Elution et précipitation de l'uranium contenu dans la phase organique après le traitement de l'exemple 2

4.1. Influence des quantités d' $H_2O_2$  et d' $H_2O$  à la réextraction

La phase organique est divisée en quatre volumes égaux qui seront soumis à une deuxième réextraction dans des conditions différentes.

50 Conditions opératoires communes: phase organique: 185 ml  
 débit  $NH_3$ : 5 l/hr  
 durée: 1 heure

La quantité d'eau oxygénée et d'eau utilisées varie suivant les essais.

55	Essais	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> introduite ml/l	H <sub>2</sub> O introduite ml/l
	1	1	0
60	2	3	0
	3	1	5
65	4	1	10

## 0 011 516

### Composition de la phase organique

5	Essais	Volume phase organique (ml)	U g/l	Fe mg/l	P g/l	Poids précipité humide (g)
	1	174	1,5	200	1,07	1,25
	2	174	0,875	165	1,02	2,65
10	3	180	0,510	115	0,99	1,51
	4	172	< 0,005	< 10	< 0,2	5,01

15 Dans les essais 3 et 4, la précipitation a eu lieu environ 2 minutes après le début du barbotage d'ammoniac. Mais on a remarqué, dans l'essai 3, une redissolution importante des précipités déjà formés à mesure que l'on prolonge le temps de réaction. La phase organique passe du jaune à l'incolore puis redevient jaune après une heure de réaction.

20 Conclusion:

Ces résultats ont montré que l'eau oxygénée seule ne permet pas une réextraction complète de l'uranium et du fer contenus dans la phase organique. C'est seulement en agissant sur la quantité d'eau introduite et la durée d'injection de l'ammoniac que l'on arrive à précipiter totalement l'uranium et le fer. Il faut cependant déterminer les quantités d'eau et d'ammoniac minimaux pour une 25 réextraction totale. L'excès de l'un des facteurs pourrait diminuer le taux de la réextraction. Il semble aussi que l'utilisation de l'eau oxygénée pour oxyder l'uranium IV en uranium VI lors de la deuxième réextraction ne se révèle pas nécessaire du fait de la coloration jaune intense de la phase organique qui est caractéristique de l'uranium.

30 4.2. Comportement des différents précipités obtenus lors de la reprise à l'eau.

Conditions opératoires: précipité de masse variable

H<sub>2</sub>O: 37 ml (200 ml/l phase organique)

durée d'agitation: 30 minutes à 30°C

durée de centrifugation: 1 heure.

35

Résultats:

### Composition de la phase aqueuse

40	Essais	Volume ml	U mg/l	Fe mg/l	P g/l
	1	37	25	< 5	0,17
45	2	37	32	< 5	0,66
	3	35	19	< 5	0,41
50	4	33	1600	148	3,60

55

60

65

# 0 011 516

## Composition du précipité

	Essais	Poids humide g	Poids sec g	Humidité %	U %	Fe %	P %
5	1	< 0,1					
10	2	1,43	0,11	92			
	3	1,10	0,08	93			
15	4	4,12	0,49	88	22,2	3,89	9,99

**Observations:**

Toutes les phases aqueuses obtenues sont troubles et plus particulièrement celle de l'essai 4 qui est laiteuse. Dans les essais 1, 2 et 3, tous les précipités restent à l'interface des phases organique et aqueuse. Dans l'essai 4, le précipité se trouve dans le culot de centrifugation mais on a remarqué tout 20 de même des traces de précipité piégé dans une couche gélatineuse à l'interface des phases organique et aqueuse.

**Conclusion:**

On constate qu'il y a une redissolution partielle de l'uranium, du fer et du phosphore après la 25 reprise à l'eau des précipités. Mais les précipités obtenus sont beaucoup plus riches en uranium (22,2% dans l'essai 4) et sont solubles dans l'acide sulfurique normal.

### Exemple 5

**Essais en continu**

30. Essai complet en continu mettant en oeuvre les étapes a) à j) et l) du procédé selon l'invention avec extraction d'une solution phosphatée uranifère et recyclage de la phase organique chargée en acide dialcoyle pyrophosphorique de l'étape g) vers l'extraction de la solution phosphatée uranifère.

Le bilan exposé dans le tableau a été ramené à un débit de 1 m<sup>3</sup>.

35. La phase organique initiale a la même composition que celle de l'exemple 2 (3% OPPA, 3% octanol, 94% kérósène).

### Composition

	Débit	Uranium	Fer	Phosphore	Concentration
40					
Solution phosphatée uranifère	10 m3				
45					
Phase organique chargée en uranium avant l'étape a)	1 m3	1,14 g/l	0,22 g/l	3,60 g/l	
50					
Ammoniac utilisé dans l'étape a) (gaz)	5 m3				
55					
Phase organique recyclée de l'étape j) vers l'étape a)	0,04 m3	6,5 g/l	1,5 g/l	4,2 g/l	
60					
Precipité issu de b)	65 kg	0,12 %	0,02 %	3 %	
65					
Phase organique issue de b)	0,95 m3	1,12 g/l	0,22 g/l	0,61 g/l	
Phase organique issue de c)	0,95 m3	1,02 g/l	0,005 g/l	0,02 g/l	

# 0 011 516

		Débit	Uranium	Fer	Phosphore	Composition Concentration
5	Phase organique issue de c) recyclée vers g)	0,91 m3	0,02 g/l	0,005 g/l	0,02 g/l	
10	Phase organique issue de c) recyclée vers j)	0,04 m3	0,02 g/l	0,005 g/l	0,02 g/l	
	Eau ajoutée à l'étape c)	0,01 m3				
15	Précipité obtenu à l'étape c)	0,01 m3	1,04 kg	0,21 kg	1,59 kg	
20	Ammoniac ajouté en d)	0,4 m3				2 N
	Phase aqueuse obtenue à l'étape c)	0,4 m3	0,160 g/l	0,02 g/l	3 g/l	
25	Acide fort utilisé à l'étape f) (H3PO4)	0,1 m3				30 %
30	Appoint OPPA pour compenser pertes avant recycl. vers solution phosphatée uranif. à extraire	2,9 %				
35	Phase solide obtenue en e):					
	— humide	30 kg				
	— sec	3 kg	35,2%	6 %	8,9 %	
40	Acide introduit en b) (acide sulfurique)	0,06 m3				1 N
	Phase aqueuse issue de j)	0,085 m3	9,3 g/l	1,6 g/l	1,2 g/l	
45						

Conclusion:

Cet exemple montre notamment que le pourcentage d'OPPA qui est précipité sélectivement sous forme de sel d'ammonium par l'injection d'ammonium gazeux est de 54,2%.

50 L'adjonction d'eau à l'étape c) entraîne la précipitation de 98,1% de l'uranium contenu dans la phase organique de départ.

Selon cet essai, l'uranium est récupéré sous forme de "yellow-cake" avec un rendement de l'ordre de 94%.

On constate également que lors de la dissolution sulfurique 75% environ de l'uranium se retrouve dans la phase organique et 25% environ dans la phase aqueuse.

55 Les exemples non limitatifs suivants, sont relatifs à l'extraction sélective de l'uranium vis à vis du fer.

Mode opératoire des exemples:

60 Les essais sont réalisés sur un lot d'acide phosphorique industriel dont l'analyse moyenne est:

Fluor: 13,7 g/l (le fluor est essentiellement sous forme de SiF<sub>4</sub>)

Sulfates: 33,1 g/l

Calcium: 0,98 g/l

Aluminium: 3,2 g/l

65 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 329 g/l

## 0 011 516

La teneur en uranium et en fer de la solution est indiquée dans chacun des exemples.

Les contacts sont réalisés de la manière suivante: la phase aqueuse et la phase organique sont introduites dans une ampoule à décanter, les deux phases sont agitées vigoureusement pendant une minute. Les phases sont alors décantées pendant 15 minutes puis elles sont séparées et des aliquots de chaque phases sont dosés.

Dans les exemples, le tableau "épuisement de la phase aqueuse" concerne l'extraction d'une phase aqueuse mise en contacts successifs avec plusieurs phases organiques fraîches tandis que le tableau "enrichissement de la phase organique" correspond à l'enrichissement d'une phase organique par mises en contact successives avec des phases aqueuses fraîches.

10

### Exemple 6

Composition de la phase organique:

— acide di-octyl pyrophosphorique (OPPA) : 3% en poids (0,074 M)

— octanol-2: 3% en poids

15

— kérósène: 94%

Température: 40°C.

#### Épuisement de la phase aqueuse

20

	O — A	Phase organique		Phase aqueuse		
		Uranium mg/l	Fer mg/l	Uranium mg/l	Fer g/l	Fe <sup>2+</sup> — Fe T %
25	0 — A			125	12,70	0,96
30	1/50	1230	325	100	12,69	0,95
	1/10	620	535	38	12,64	0,94
	1/10	220	660	16	12,57	0,91
35	1/10	75	720	9	12,50	0,92
	1/10	25	765	6	12,43	0,92
	1/10	< 5	810	6	12,34	0,91

#### Enrichissement de la phase organique

45

	O — A	Phase organique		Phase aqueuse		
		Uranium mg/l	Fer mg/l	Uranium mg/l	Fer g/l	Fe <sup>2+</sup> — %
50	1/2	215	655	17	12,37	0,95
55	1/10	865	440	60	12,72	0,95
	1/10	1240	355	87	12,71	0,95
	1/10	1290	335	120	12,70	0,95
60	1/10	1340	295	120	12,70	0,95
	1/10	1240	310	135	12,70	0,95

65

# 0 011 516

## Exemple 7

Composition de la phase organique:  
 — acide di-octyl pyrophosphorique (OPPA): 3% en poids  
 — octanol-2: 3% en poids  
 5 — kérostone: 94%  
 Température: 30°C

### Epuisement de la phase aqueuse

10	Phase organique			Phase aqueuse		
	O/A	Uranium mg/l	Fer mg/l	Uranium mg/l	Fer g/l	Fe <sup>2+</sup> %
15				127	13,00	0,98
20	1/50	1310	370	101	12,99	0,97
	1/10	660	505	35	12,94	0,97
	1/10	230	640	12	12,88	0,96
25	1/10	65	720	5	12,80	0,96
	1/10	20	760	3	12,73	0,96
	1/10	< 5	810	3	12,65	0,96

### Enrichissement de la phase organique

30	Phase organique			Phase aqueuse		
	O/A	Uranium mg/l	Fer mg/l	Uranium mg/l	Fer g/l	Fe <sup>2+</sup> %
40	1/2	220	625	17	12,69	0,98
	1/10	540	395	65	13,02	0,97
	1/10	985	320	112	13,01	0,97
45	1/10	1170	275	109	13,00	0,97
	1/10	1150	270	129	13,00	0,97
	1/10	1140	260	128	13,00	0,97

### Exemple 8

Composition de la phase organique:  
 — acide di-octyl pyrophosphorique (OPPA): 3% en poids  
 — octanol-2: 0%  
 — kérostone: 97%  
 55 Température: 30°C

60

65

# 0 011 516

## Epuisement de la phase aqueuse

5	$\frac{O}{A}$	Phase organique		Phase aqueuse		
		Uranium mg/l	Fer mg/l	Uranium mg/l	Fer g/l	$Fe^{2+}$ %
				126	13,60	0,97
10	1/50	1670	205	93	13,60	0,97
	1/10	720	525	21	13,54	0,95
15	1/10	130	780	8	13,47	0,95
	1/10	20	860	6	13,38	0,96
20	1/10	< 5	915	5	13,29	0,96
	1/10	< 5	940	5	13,19	0,96

## Enrichissement de la phase organique

25	$\frac{O}{A}$	Phase organique		Phase aqueuse		
		Uranium mg/l	Fer mg/l	Uranium mg/l	Fer g/l	$Fe^{2+}$ %
30	1/2	235	775	8	13,21	0,97
	1/10	1070	430	42	13,63	0,97
35	1/10	1540	315	79	13,61	0,96
	1/10	1670	260	113	13,61	0,96
40	1/10	1770	240	116	13,60	0,96
	1/10	1680	235	135	13,60	0,96

## Exemple 9

Composition de la phase organique:  
 — acide di-octyl pyrophosphorique (OPPA): 6% en poids  
 — octanol-2: 3% en poids  
 — kérostone: 91%  
 Température: 30°C

50

55

60

65

# 0 011 516

## Epuisement de la phase aqueuse

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

60

	O A	Phase organique		Phase aqueuse		
		Uranium mg/l	Fer mg/l	Uranium mg/l	Fer g/l	Fe <sup>2+</sup> %
				112	10.20	1
1/50	3010	425	52	10,19	1	
1/10	465	1070	5	10,08	1	
1/10	40	1380	1	9,94	1	
1/10	< 5	1420	0	9,80	1	
1/10	< 5	1470	0	9,70	1	
1/10	< 5	1490	0	9,50	1	

## Enrichissement de la phase organique

25

30

35

40

45

50

60

### Exemple 10

Les essais d'extraction ont été réalisés avec une phase organique extractante de compositions et ratios différents Fer II/Total Fer dans la phase aqueuse. L'acide phosphorique à 30% utilisé présente la même composition que pour les exemples 6 à 9. Avec:

— Uranium: 120 mg/l  
 — Fer: 12,8 g/l

Le ratio O/A est toujours 1/50  
 Le diluant est du kérosène

55

# 0 011 516

5	Composition de la phase organique chargée			fer II	Température
	OPPA WE %	Octanol-2 WE %	Uranium g/l		
10	6	0	1,32	10	30°C
15	6	3	1,12	10	30°C
	12	0	2,44	10	30°C
20	12	3	1,88	10	30°C
	12	3	1,76	10	45°C
	12	3	2,41	50	30°C
25	12	3	2,15	50	45°C
	6	0	2,70	98	30°C
	6	3	2,30	98	30°C
30	12	0	3,97	98	30°C
	12	3	3,40	98	30°C
	12	3	3,11	98	45°C

En conclusion, cet exemple montre clairement qu'il est possible d'extraire complètement l'uranium présent dans de l'acide phosphorique à 30%, même lorsque le fer ferrique de ce dernier n'est pas réduit à l'état ferreux, en utilisant une phase organique hautement concentrée contenant de l'acide dialcoyle pyrophosphorique.

D'après cet exemple, il apparaît clairement que le taux d'extraction décroît lorsque la concentration en fer III augmente et qu'il est possible de pallier cet inconvénient en augmentant la concentration d'acide dialcoyle pyrophosphorique.

La concentration élevée d'acide pyrophosphorique peut entraîner des difficultés lors de la réextraction. On peut facilement surmonter ces difficultés en diluant la phase organique avant l'éluion.

## Revendications

1. Procédé pour récupérer l'uranium présent dans des composés phosphatés au moyen d'une phase organique contenant un acide dialcoyle pyrophosphorique, caractérisé par le fait que ladite phase organique contient en outre au moins une mole d'un agent de solubilisation du dialcoyle pyrophosphate double d'uranium et d'ammonium par mole d'acide dialcoyle pyrophosphorique et par le fait qu'il comporte les étapes suivantes, effectuées à une température ne dépassant pas 50°C.

a) on fait barboter dans ladite phase organique préalablement chargée en uranium de l'ammoniac anhydre pour précipiter le sel d'ammonium de l'acide dialcoyle pyrophosphorique en excès; b) on réalise une séparation liquide-solide pour séparer de la phase organique le sel d'ammonium de l'acide dialcoyle pyrophosphorique précipité dans l'étape a); ledit agent de solubilisation du dialcoyle pyrophosphate double d'uranium et d'ammonium étant un composé liposoluble qui présente des doublets électroniques susceptibles de donner des liaisons hydrogène avec les diesters de l'acide pyrophosphorique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite phase organique contient deux à cinq moles dudit agent de solubilisation par mole d'acide dialcoyle pyrophosphorique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit agent de solubilisation est choisi dans le groupe formé par les alcools lourds, les triesters de l'acide phosphorique et les oxydes de triacylphosphine.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit agent de solubilisation est l'octanol-2.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'avant l'étape a), on soumet la phase organique chargée en uranium à un séchage de manière que sa teneur en eau soit

## 0 011 516

inférieure à un pour mille.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le séchage est réalisé à l'acide d'un composé choisi dans le groupe formé par les agents de déshydratation suivants:

- sulfate de calcium anhydre;
- 5 — chlorure de calcium;
- alumine;
- gel de silice;
- tamis moléculaire.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la quantité d'ammoniac ajouté est comprise entre deux et cinq moles par mole d'acide dialcoyle pyrophosphorique en excès.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la séparation de l'étape b) est une filtration.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la séparation de l'étape b) est un cyclonage.

15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la séparation de l'étape b) est une centrifugation.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'il comprend ensuite l'étape suivante:

20 c) on met en contact la phase liquide issue de l'étape b) avec une phase aqueuse dont le volume est compris entre 10% et 0,5% de celui de la phase organique, puis on sépare la phase organique des phases aqueuse et solide.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le volume de ladite phase aqueuse est compris entre 2% et 1% de la phase organique.

25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'il comprend ensuite l'étape suivante:

d) on traite les phases aqueuse et solide issues de l'étape c) par de l'ammoniaque.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le pH final après l'addition d'ammoniaque est compris entre 8 et 10.

30 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le pH final après l'addition d'ammoniaque est compris entre 9 et 10.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait que la quantité d'ammoniaque ajoutée est comprise entre 0,5 et quatre moles par gramme de phosphore contenu initialement dans les phases aqueuse et solide issues de l'étape c).

35 17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que l'ammoniaque utilisé dans l'étape d) a une normalité comprise entre 1 et 4 N.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que l'ammoniaque utilisé dans l'étape d) a une normalité comprise entre 1,5 et 2,5 N.

19. Procédé selon l'une des revendications 13 à 18, caractérisé par le fait qu'il comprend ensuite l'étape suivante:

40 e) on sépare l'une de l'autre les phases liquide et solide présentes dans le mélange réactionnel obtenu après l'étape d).

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'on réalise l'étape e) par centrifugation.

21. Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé par le fait qu'il comporte ensuite 45 les étapes suivantes:

f) on réunit la phase liquide obtenue dans l'étape e) et la phase solide de l'étape b), puis on acidifie le mélange ainsi obtenu au moyen d'un acide minéral fort;

50 g) on extrait le mélange réactionnel de l'étape f) au moyen d'une partie au moins de la phase organique issue de l'étape c) pour obtenir, d'une part, une phase organique chargée en acide dialcoyle pyrophosphorique et, d'autre part, une solution du sel d'ammonium de l'acide fort utilisé dans l'étape f).

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que l'acide minéral fort de l'étape f) est l'acide phosphorique.

23. Procédé selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisé par le fait qu'il comprend ensuite les étapes suivantes:

55 h) on redissout la phase solide de l'étape e) au moyen d'un acide minéral fort;

j) on met en contact le mélange réactionnel de l'étape h) avec une phase organique pour réextraire l'acide dialcoyle pyrophosphorique;

k) on traite la phase aqueuse résiduelle pour en récupérer le fer, l'uranium, les actinides et les terres rares.

60 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que la phase organique utilisée dans l'étape j) est une fraction de la phase organique issue de l'étape c).

25. Procédé selon l'une des revendications 23 et 24, caractérisé par le fait qu'il comporte ensuite l'étape suivante:

l) après séchage, on recycle vers l'étape a) la phase organique chargée en acide dialcoyle pyrophosphorique issue de l'étape j).

## 0 011 516

26. Procédé selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé par le fait que la concentration de la phase organique en acide dialcoyle pyrophosphorique est comprise entre 0,1 et 0,4 M.
27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que la concentration en acide dialcoyle pyrophosphorique est comprise entre 0,15 et 0,25 M.
- 5 28. Procédé selon l'une des revendications 1 à 27 caractérisé par le fait que le rapport O/A lors de l'étape a) est compris entre 1 et 1/50ème.
29. Procédé selon l'une des revendications 1 à 28, caractérisé par le fait que la température des deux phases aqueuse et organique lors de l'étape a) est comprise entre 35 et 45°C.
- 10 30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait que le rapport O/A est compris entre 1/50ème et 1/200ème.
31. Procédé selon les revendications 1 à 30 prises séparément, caractérisé par le fait que la solution phosphatée est réduite avant l'étape a) de manière que le rapport fer III sur fer total est inférieur à 2%.
- 15 32. Procédé selon l'une des revendications 1 à 31 de la présente invention, caractérisé par le fait que l'agent de solubilisation est un alcool lourd.
33. Procédé d'extraction de l'uranium présent dans des solutions de phosphate au moyen d'acide dialcoyle phosphorique selon l'une des revendications 1 à 32, caractérisé par le fait que la concentration en acide dialcoyle pyrophosphorique est comprise entre 0,1 et 0,4 M et que ladite extraction est réalisée à une température supérieure à 30°C.
- 20

### Claims

1. A process for recovering the uranium present in phosphate compounds by means of an organic phase containing a dialkyl-pyrophosphoric acid, characterised in that said organic phase also contains at least one mol of a solubilising agent for uranium ammonium dialkyl-pyrophosphate per mol of dialkyl-pyrophosphoric acid, and in that the process comprises the following steps, carried out at a temperature not exceeding 50°C:
  - a) bubbling anhydrous ammonia gas into the organic phase already charged with uranium, to precipitate the ammonium salt of the excess dialkyl-pyrophosphoric acid; and,
  - b) effecting a liquid-solid separation to separate from the organic phase the ammonium salt of the dialkyl-pyrophosphoric acid precipitated in the course of the previous step a), said solubilising agent for the uranium ammonium dialkyl-pyrophosphate being a liposoluble compound which possesses electron pairs capable of forming hydrogen bonds with the pyrophosphoric acid diesters.
2. A process according to Claim 1, in which said organic phase contains two to five mols of said solubilising agent per mol of dialkyl-pyrophosphoric acid.
3. A process according to Claim 1 or Claim 2, in which said solubilising agent is selected from the group comprising higher alcohols, phosphoric acid triesters and trialkylphosphine oxides.
4. A process according to Claim 3, in which said solubilising agent is octan-2-ol.
5. A process according to any of Claims 1 to 4, in which, before said step a), the organic phase charged with uranium is subjected to drying so that its water content is less than one part per thousand.
6. A process according to Claim 5, in which said drying is carried out with the aid of a compound selected from the group comprising the following dehydrating agents: anhydrous calcium sulphate, calcium chloride, alumina, silica gel and a molecular sieve.
7. A process according to any of Claims 1 to 6, in which the amount of ammonia gas added is between two and five mols per mol of excess dialkyl-pyrophosphoric acid.
8. A process according to any of Claims 1 to 7, in which the separation of said step b) is performed by filtration.
9. A process according to any of Claims 1 to 7, in which the separation of said step b) is performed by means of a cyclone separator.
10. A process according to any of Claims 1 to 7, in which the separation of said step b) is performed by centrifuging.
11. A process according to any of Claims 1 to 10, characterised in that it further comprises the following step:
  - c) the liquid phase resulting from said step b) is brought into contact with an aqueous phase, the volume of which is between 10% and 0.5% of that of the organic phase, and the organic phase is then separated from the aqueous and solid phases.
12. A process according to Claim 11, in which the volume of said aqueous phase is between 2% and 1% of that of the organic phase.
13. A process according to any of Claims 1 to 12, characterised in that it further comprises the following step:
  - d) the aqueous and solid phases resulting from said step c) are treated with aqueous ammonia solution.
14. A process according to Claim 13, in which the final pH after the addition of aqueous ammonia solution is between 8 and 10.
15. A process according to Claim 14, in which the final pH after the addition of aqueous ammonia

solution is between 9 and 10.

16. A process according to any of Claims 13 to 15, in which the amount of aqueous ammonia solution added is between 0.5 and four mols per gram of phosphorus initially contained in the aqueous and solid phases resulting from said step c).

5 17. A process according to any of Claims 13 to 16, in which the aqueous ammonia solution used in said step d) has a normality of between 1 and 4.

18. A process according to Claim 17, in which the aqueous ammonia solution used in said step d) has a normality of between 1.5 and 2.5.

19. A process according to any of Claims 13 to 18, characterised in that it further comprises the  
10 following step:

e) the liquid and solid phases present in the reaction mixture obtained after step d) are separated from one another.

20. A process according to Claim 19, in which said step e) is carried out by centrifuging.

21. A process according to Claim 19 or Claim 20, characterised in that it further comprises the  
15 following steps:

f) the liquid phase obtained in said step e) and the solid phase from said step b) are combined, and the mixture thus obtained is acidified by means of a strong mineral acid; and,

g) the reaction mixture from said step f) is extracted with at least part of the organic phase resulting from said step c) in order to give, on the one hand, an organic phase charged with dialkyl-phosphoric  
20 acid, and, on the other hand, a solution of the ammonium salt of the strong acid used in said step f).

22. A process according to Claim 21, in which the strong mineral acid of said step f) is phosphoric acid.

23. A process according to Claim 21 or Claim 22, characterised in that it further comprises the following steps:

25 h) the solid phase from said step e) is redissolved by means of a strong mineral acid;

j) the reaction mixture from step h) is brought into contact with an organic phase in order to re-extract the dialkyl-pyrophosphoric acid; and,

k) the residual aqueous phase is treated in order to recover iron, uranium actinides and rare earths therefrom.

30 24. A process according to Claim 23, in which the organic phase used in said step j) is part of the organic phase resulting from said step c).

25. A process according to Claim 23 or Claim 24, characterised in that it further comprises the following step: 1) after drying, the organic phase charged with dialkylphosphoric acid and resulting from said step j) is recycled into said step a).

35 26. A process according to any of Claims 1 to 25, in which the concentration of dialkyl-pyrophosphoric acid in the organic phase is between 0.1 and 0.4 m.

27. A process according to Claim 26, in which the concentration of dialkyl-pyrophosphoric acid is between 0.15 and 0.25 m.

28. A process according to any of Claims 1 to 27, in which the ratio O/A in said step a) is between  
40 1 and 1/50th.

29. A process according to any of Claims 1 to 28, in which the temperature of both the aqueous and organic phases in said step A) is between 35 and 45°C.

30. A process according to Claim 29, in which the ratio O/A is between 1/50th and 1/200th.

31. A process according to any of Claims 1 to 30, in which the phosphate solution is reduced  
45 before said step a) so that the ratio of iron (III) to total iron is less than 2%.

32. A process according to any of Claims 1 to 31, in which the solubilising agent is a higher alcohol.

33. A process for the extraction of the uranium present in phosphate solutions by means of a dialkyl-phosphoric acid, according to any of Claims 1 to 32, characterised in that the concentration of  
50 the dialkyl-pyrophosphoric acid is between 0.1 and 0.4 m, and in that the said extraction is carried out at a temperature above 30°C.

### Patentansprüche

55 1. Verfahren zum Wiedergewinnen von in Phosphat-Verbindungen enthaltenem Uran mittels einer eine Dialkylpyrophosphorsäure enthaltenden organischen Phase, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase außerdem wenigstens ein Mol eines Mittels zur Löslichmachung des Uran- und Ammonium-Dialkyldoppelpyrophosphats je Mol Dialkylpyrophosphorsäure enthält und daß es die folgenden, bei einer 50°C nicht übersteigenden Temperatur durchgeführten Stufen umfaßt:

a) man läßt in die vorab mit Uran beladene organische Phase wasserfreies Ammoniak einspülen, um das Ammoniumsalz der Dialkylpyrophosphorsäure im Überschuß auszufällen;

b) man nimmt eine Flüssig-Fest-Trennung vor, um von der organischen Phase das im Lauf der vorigen Stufe ausgefällte Ammoniumsalz;

65 der Dialkylpyrophosphorsäure zu trennen, wobei das Mittel zur Löslichmachung des Uran- und

## 0 011 516

Ammonium-Dialkyldoppelpyrophosphats eine fettlösliche Verbindung ist, die Elektronenablutten aufweist, die sich zum Ergeben von Wasserstoffbindungen mit den Diestern der Pyrophosphorsäure eignen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase zwei bis fünf 5 Mole des Löslichmachungsmittels je Mol der Dialkylpyrophosphorsäure enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Löslichmachungsmittel aus der Gruppe gewählt wird, die aus den schweren Alkoholen, den Pyrophosphorsäure-triestern und den Trialcoylphosphinoxiden gebildet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Löslichmachungsmittel Octanol-10 2 ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Stufe a) die mit Uran beladene organische Phase einer Trocknung derart unterwirft, daß ihr Wassergehalt unter einem Promille ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung mit Hilfe einer Verbin-15 dung durchgeführt wird, die aus der aus den folgenden Entwässerungsmitteln gebildeten Gruppe gewählt ist:
  - wasserfreies Kalziumsulfat; Kalziumchlorid; Aluminiumoxid, Silikagel; Molekularsieb.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die zugeführte Am-20 moniakmenge zwischen zwei bis fünf Molen je Mol Dialkylpyrophosphorsäure im Überschuß liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Stufe b) eine Filtration ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Stufe b) eine Zykロンbehandlung ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung der Stufe b) eine Zentrifugierung ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es anschließend die folgende Stufe umfaßt:
  - c) man bringt die von der Stufe b) stammende flüssige Phase in Kontakt mit einer wässerigen Phase, deren Volumen zwischen 10% und 0,5% desjenigen der organischen Phase liegt, danach trennt 30 man die organische Phase von der wässerigen und der festen Phase.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen der wässerigen Phase zwischen 2% und 1% der organischen Phase liegt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es anschließend die folgende Stufe umfaßt:
  - d) man behandelt die wässerige und die feste Phase, die von der Stufe c) stammen, mit Ammoniak.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der End-pH nach dem Ammoniakkzusatz zwischen 8 und 10 liegt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der End-pH nach dem Ammoniakkzusatz zwischen 9 und 10 liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die zugesetzte Ammoniakmenge zwischen 0,5 und vier Molen je Gramm von anfangs in den von der Stufe c) stammenden wässerigen und festen Phasen enthaltenem Phosphor liegt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Stufe d) verwendete Ammoniak eine Normalität im Bereich von 1 bis 4 N hat.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Stufe d) verwendete Ammoniak eine Normalität im Bereich von 1,5 bis 2,5 N hat.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es anschließend die folgende Stufe umfaßt:
  - e) man trennt voneinander die im nach der Stufe d) erhaltenen Reaktionsgemisch vorhandenen flüs-sigen und festen Phasen.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stufe e) durch Zentrifu-gierung vornimmt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß es an-schließend die folgenden Stufen umfaßt:
  - f) man vereinigt die in der Stufe e) erhaltene flüssige Phase und die feste Phase der Stufe b), danach säuert man das so erhaltene Gemisch mittels einer starken Mineralsäure an;
  - g) man extrahiert das Reaktionsgemisch der Stufe f) mittels wenigstens eines Teils der von der Stufe c) stammenden organischen Phase, um einerseits eine mit Dialkylpyrophosphorsäure beladene or-30 ganische Phase und andererseits eine Lösung des Ammoniumsalzes der in der Stufe f) verwendeten starken Säure zu erhalten.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die starke Mineralsäure der Stufe f) Phosphorsäure ist.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 und 22, dadurch gekennzeichnet, daß es an-schließend die folgenden Stufen umfaßt:
  - h) man löst die feste Phase der Stufe e) mittels einer starken Mineralsäure wieder auf;

## 0 011 516

- j) man bringt das Reaktionsgemisch der Stufe h) mit einer organischen Phase in Kontakt, um die Dialkylpyrophosphorsäure zu reextrahieren;  
k) man behandelt die wässrige Rückstandsphase, um daraus das Eisen, das Uran, die Aktiniden und die Seltener Erden zurückzugewinnen.
- 5 24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Stufe j) verwendete organische Phase eine Fraktion der von der Stufe c) stammenden organischen Phase ist.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß es anschließend die folgende Stufe umfaßt:
- 10 i) nach Trocknung führt man zur Stufe a) die von der Stufe j) stammende, mit Dialkylpyrophosphorsäure beladene organische Phase zurück.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der organischen Phase an Dialkylpyrophosphorsäure im Bereich von 0,1 bis 0,4 M liegt.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Dialkylpyrophosphorsäure im Bereich von 0,15 bis 0,25 M liegt.
- 15 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis O/A während der Stufe a) im Bereich von 1 bis 1/50 liegt.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der zwei wässrigen und organischen Phasen während der Stufe a) im Bereich von 35 bis 45°C liegt.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis O/A im Bereich von 20 1/50 bis 1/200 liegt.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die phosphathaltige Lösung vor der Stufe a) derart reduziert wird, daß das Verhältnis von Eisen III zum Gesamteisen unter 2% ist.
- 25 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31 der vorliegenden Erfindung, dadurch gekennzeichnet, daß das Löslichmachungsmittel ein schwerer Alkohol ist.
33. Verfahren zur Extraktion des in Phosphatlösungen vorhandenen Urans mittels Dialkylphosphorsäure, nach den Ansprüchen 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Dialkylpyrophosphorsäure im Bereich von 0,1 bis 0,4 M liegt und die Extraktion bei einer Temperatur über 30°C durchgeführt wird.
- 30

35

40

45

50

55

60

65