ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 24949 A1

(43) Date de publication :
01.04.2000

(51) Cl. internationale :
C01B 25/18; C22B 60/02; C01G 43/00

---

(21) N° Dépôt :
25713

(22) Date de Dépôt :
03.08.1999

(71) Demandeur(s) :
CERPHOS, 73-87 BD MOULAY ISMAIL Casablanca (MA)

(72) Inventeur(s) :
KOSSIR A. ; MSATEF D.

(74) Mandataire :
ALI SABAH

---

(54) Titre : **PROCEDE D'ELIMINATION D'URANIUM DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

مـركـز الدراسـات و الابـحـاث للفـوسفـاط المـعـدنـي
CENTRE D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES DES PHOSPHATES MINERAUX
CERPHOS

مجموعة المكتب الشريف للفوسفاط
GROUPE OFFICE CHERIFIEN DES PHOSPHATES

24949

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

PROCEDE D'ELIMINATION D'URANIUM DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

Invention de : A. KOSSIR et D. MSATEF

Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Minéraux
73 A 87, Bd My Ismaîl Casablanca

RESUME

Procédé simple et économique permettant l'élimination et la récupération d'uranium à partir de l'acide phosphorique dans des conditions physico-chimiques appropriées.

L'uranium d'acide phosphorique est concentré par précipitation dans une phase solide à partir de laquelle il peut être facilement récupéré par une méthode classique.

BI 24949
1 - AVR 2003

La présente invention a pour objet un procédé de récupération d'uranium à partir de l'acide phosphorique concentré.

ETAT DE L'ART

L'acide phosphorique de voie- humide provenant de l'attaque phosphosulfurique du minerai de phosphate contient plusieurs impuretés cationiques et anioniques. La teneur de ces impuretés varie selon l'origine du phosphate et le type de procédé utilisé. En fonction de l'usage pour lequel cet acide phosphorique est destiné, la présence de ces impuretés peut être désirable ou non. C'est en particulier le cas de l'uranium, qui selon la situation peut être considéré comme un élément valorisable ou au contraire comme une impureté dont il faut limiter la teneur le plus bas possible.

Ainsi, la récupération de l'uranium a fait l'objet de plusieurs procédés dont certains ont été appliqués à l'échelle industrielle.

Ces procédés font appel aux techniques suivantes :

1) l'extraction liquide-liquide
2) les résines échangeuses d'ions.

Tous les procédés qui ont vu une application industrielle font appel à l'extraction liquide-liquide. La récupération d'uranium sur résines échangeuses d'ions n'a pas dépassé le stade du laboratoire.

Les procédés actuels permettant la récupération d'uranium de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide peuvent être classés en trois catégories selon l'agent extractant utilisé :

- procédé OPPA (acide di-octylpyrophosphorique),
- procédé D2EHPA-TOPO (acide di(2-éthyl hexylphosphorique et oxyde de trioctylphosphine),
- procédé OPAP (mélange d'acides mono et di-octylphénylphosphoriques)

Le procédé le plus utilisé est celui au DEPA (D2EHPA) - TOPO mis au point et développé par Oak Ridge National Laboratory (ORNL) aux USA.

Ces procédés s'appliquent en général à l'acide phosphorique 28-30 % P_2O_5 et nécessitent un prétraitement de l'acide avant passage à l'extraction liquide-liquide. Ce prétraitement comporte en général les opérations suivantes, dans un ordre qui peut différer d'un procédé à un autre :

- refroidissement de l'acide dans le but de réaliser une désursaturation en sulfate de calcium et d'améliorer le rendement d'extraction d'uranium,
- traitement par un adsorbant (charbon actif) en vue d'éliminer la matière organique,
- clarification de l'acide,
- oxydation ou réduction suivant que l'extractant extrait U(VI) ou U(IV).

Après extraction, l'acide phosphorique reste toujours plus ou moins contaminé par des entraînements de produits organiques utilisés lors de l'extraction liquide-liquide (extractants, solvants, etc...). Ces produits risquent en particulier d'endommager les revêtements en caoutchouc des installations de concentration, d'engendrer des mousses et de provoquer des entraînements d'acide phosphorique : tous les procédés incorporent un post-traitement en vue de réduire la teneur en produits organiques dans l'acide désuranié.

L'ensemble de ces opérations rend la récupération d'uranium ou son élimination d'acide phosphorique fastidieuse et onéreuse. Elle a été appliquée à l'échelle industrielle tant que les cours d'uranium étaient élevés (40$ la livre et plus). Mais dès que les cours ont chuté, les usines ont fermé les unes après les autres.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'objectif de la présente invention est de proposer un procédé de désuraniation et de récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique. Ce procédé permet l'élimination d'uranium d'acide phosphorique par précipitation.

Selon le procédé les conditions de désuraniation consistent en l'ajustement, dans l'acide phosphorique, de la teneur en fluor pour provoquer la précipitation d'uranium. Le fluor peut être introduit dans la cuve d'attaque du phosphate, auquel cas le précipité d'uranium sera éliminé avec le gypse ou l'hémihydrate formé, ou après séparation solide/liquide auquel cas le précipité d'uranium peut être récupéré individuellement.

Selon la présente invention pour qu'il y ait précipitation d'uranium dans l'acide phosphorique, le fluor doit être rajouté dans le milieu de telle sorte que le rapport $\frac{F}{Al + Si}$ soit supérieur à 1.

La désuraniation selon ce procédé a lieu dans l'acide phosphorique dilué ou concentré en présence ou en absence d'un élément réducteur tel que le fer ou le fer (II), selon le degré d'oxydation de l'uranium présent dans l'acide phosphorique à désuranier.

Selon la présente invention les boues chargées en uranium peuvent être recyclées vers le filtre à gypse, ou peuvent être séparées par des méthodes classiques de séparation telles que la décantation, le filtration ou la centrifugation en vue de leur traitement ou stockage.

Un autre aspect de la présente invention est que les boues riches en uranium sont traitées afin de récupérer l'uranium.

L'un des points forts de la présente invention est qu'elle permet la récupération d'uranium en dehors du processus de fabrication d'acide phosphorique ce qui élimine les postes de prétraitement et de postraitement qui existent dans les procédés classiques.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 : Lors d'un essai laboratoire de fabrication d'acide phosphorique par attaque du phosphate en présence d'acide sulfurique et d'acide phosphorique de recyclage, on ajoute du fluor à une teneur de 3 %.
Après séparation du gypse et de l'acide, on trouve les résultats suivants :
- teneur en uranium avant ajout du fluor : 80 ppm
- teneur en uranium après ajout du fluor : 5 ppm

Exemple 2 : A un échantillon d'acide 29 % P_2O_5 contenant initialement de l'uranium à une teneur de 75 ppm, on rajoute du fluor à une teneur de 2,5 %.
Après séparation du précipité, la teneur en uranium résiduel est de 4 ppm.

Exemple 3 : On rajoute du fer à une teneur de 3 % et du fluor à une teneur de 3,5 % à un échantillon d'acide phosphorique titrant 33,5 % P_2O_5 et 90 ppm en uranium.
Après précipitation, la teneur en uranium résiduel est de 5 ppm.

REVENDICATIONS

1) Procédé d'élimination et de récupération de l'uranium d'acide phosphorique par Précipitation.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la désuraniation a lieu dans la cuve d'attaque du phosphate, dans la cuve de passage, dans un cristalliseur, ou dans l'acide phosphorique après séparation de l'acide phosphorique et de la phase solide.

3) Procédé selon les revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que la précipitation de l'uranium a lieu dans l'acide phosphorique provenant de l'attaque du phosphate par n'importe quel acide ou mélange d'acides : H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_2SiF_6, etc.

4) Procédé selon les revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que l'acide phosphorique est à une concentration variant de 5 à 70 %.

5) Procédé selon les revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que l'élimination d'uranium a lieu en présence du fluor. Le fluor rajouté peut provenir de n'importe quel produit solide, liquide ou gazeux susceptible de libérer du fluor en milieu phosphorique.

6) Procédé selon les revendications 1 à 5caractérisé par le fait que la quantité du fluor rajouté dépend des concentrations initiales de l'acide en F, Al et Si. Le rapport F/(Si + Al) doit être supérieur ou égal à 1.

7) Procédé selon les revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que la précipitation a lieu en présence ou en absence du fer. Le fer est rajouté à une teneur variant entre 0 et 20 kg/t P_2O_5.

8) Procédé selon les revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que la précipitation d'uranium a lieu à une température supérieure ou égale à la température ambiante.

9) Procédé selon les revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que le précipité peut être séparé par une méthode classique de séparation pour être stocké ou traité à part.

10) Procédé selon les revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que l'uranium peut être récupéré à partir du précipité formé par une méthode classique.