

## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 57233 B1**
- (51) Cl. internationale : **C01G 43/00; C22B 3/42; C22B 60/02; C01G 43/00; C22B 3/42; C22B 60/02**
- (43) Date de publication : **30.04.2024**
- 
- (21) N° Dépôt : **57233**
- (22) Date de Dépôt : **25.07.2022**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE, Lot 660, Hay Moulay Rachid Benguerir (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **khaless khaoula ; EL MEHDI MOUNIR ; BOULIF Rachid ; OUAATTOU Abla**
- (74) Mandataire : **Hicham GOURGUE**
- 
- (54) Titre : **PROCEDE D'OBTENTION DE SELS D'URANIUM PAR NANOFILTRATION D'UN ELUAT ACIDE**
- (57) Abrégé : L'invention consiste à recycler puis épurer, par une cascade de nanofiltrations en boucle fermée, de l'acide sulfurique de régénération de résine échangeuse d'ions et de concentrer ainsi l'uranium initialement contenu dans celui-ci, en vue de sa récupération sous forme de peroxyde d'uranyle. L'acide sulfurique soumis à nanofiltration est issu du traitement de phosphates naturels avec ce dernier.

**ABREGE DESCRIPTIF**

5 L'invention consiste à recycler puis épurer, par une cascade de nanofiltrations en boucle fermée, de l'acide sulfurique de régénération de résine échangeuse d'ions et de concentrer ainsi l'uranium initialement contenu dans celui-ci, en vue de sa récupération sous forme de peroxyde d'uranyle. L'acide sulfurique soumis à nanofiltration est issu du traitement de phosphates naturels avec ce dernier.

10

## PROCEDE D'OBTENTION DE SELS D'URANIUM PAR NANOFILTRATION D'UN ELUAT ACIDE

### 5 **Domaine de l'invention**

La présente invention concerne un procédé d'obtention de sels d'uranium et plus particulièrement la concentration de sels d'uranium présents dans la solution récupérée par élution ou désorption de résine utilisant de l'acide sulfurique ayant été préalablement en  
10 contact avec des phosphates naturels.

### **Arrière-plan de l'invention**

L'acide phosphorique résultant des différents processus de transformation des  
15 phosphates naturels est une matière première de base pour la fabrication des engrais, des suppléments d'aliments pour animaux et des additifs dans les aliments. Il représente aussi une source intéressante d'uranium, car, selon le type ou l'origine des minerais dont il est issu, il contient suffisamment d'uranium pour être utilisé comme source de combustible pour les centrales nucléaires.

20 A cet égard, plusieurs procédés ont été utilisés pour extraire l'uranium, en particulier les résines échangeuses d'ions. Ce procédé comprend 4 étapes nécessaires :

- Prétraitement pour éliminer les matières en suspension et organique ;
- 25 - Fixation de l'uranium présent dans l'acide phosphorique sur des résines échangeuses d'ions ;
- Récupération de l'uranium par élution, consécutive au passage d'une solution d'acide sulfurique 10% sur colonne de résine ;
- Précipitation des sels d'uranium.

30 Comme il est difficile de diminuer la quantité d'acide sulfurique 10% pour récupérer la totalité de l'uranium adsorbé sur les résines échangeuses d'ions, il a été envisagé d'intégrer la

nanofiltration (NF) dans un tel processus. L'acide sulfurique 10% usagé (éluât) sera filtré par nanofiltration pour concentrer l'uranium présent dans l'acide. La fraction filtrée peut servir ensuite à une nouvelle régénération des résines. En particulier, ce système de nanofiltration permet de diminuer sensiblement les volumes à traiter.

5 La nanofiltration, comme l'ensemble des procédés baro-membranaires, permet une concentration et/ou un fractionnement de divers solutés sous l'effet d'un gradient de pression obtenu à l'aide de membranes de seuils de coupures définis, variant généralement de 100 à 1000 Dalton. Ainsi, les solutés chargés seront retenus alors que les solutés neutres et/ou négatifs pourront passer à travers la membrane.

10 Une étude à l'échelle pilote [1] a étudié le rendement de quatre membranes d'osmose inverse (HS2 composite en filme mince à base de cellulose acétate, HT1 à base de cellulose acétate, US2 à base de polysulfone et US2 à base poly-(fluorure de vinylidène) pour l'élimination de l'uranium dans les eaux souterraines avec des concentrations moyennes de 277 à 682 µg/L.

15 Les membranes étaient utilisées dans différentes conditions opérationnelles (pression et récupération de l'eau) conformément aux spécifications des fabricants. Les quatre membranes ont permis de retenir l'uranium jusqu'à 99 % pendant une période de 74 jours de fonctionnement en continu. Les concentrations d'uranium ont été réduites à une gamme de 2,8 à 6,8 µg/L en moyenne.

20 Des membranes de nanofiltration (NF) ont été testées pour évaluer leur efficacité pour éliminer l'uranium de l'eau potable. Ces études ont indiqué que les membranes de nanofiltration ont rejeté efficacement (95 à 98 %) les complexes uranyle-carbonate  $\text{UO}_2(\text{CO})^{2-}$  et  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  qui se trouvent le plus souvent dans les eaux naturelles [2]. Une étude à l'échelle pilote a évalué deux membranes de nanofiltration commerciales pour éliminer l'uranium dans les eaux souterraines. Les membranes ont réduit la concentration d'uranium dans l'eau d'alimentation, qui est passée de 44 µg/L à une gamme de 1 à 2 µg/L (95 % à plus de 98 % de rejet) quand ils étaient utilisés à 30 % et 80 % de récupération.

30 Des essais à l'échelle laboratoire menés avec une membrane de nanofiltration composite plane en couches minces (seuil de rétention des molécules de 150 à 300 Da) ont atteint 95 %

de la rétention de l'uranium à partir d'une concentration dopée dans l'eau d'alimentation de 20 µg/L, avec une concentration d'uranium dans le perméat, inférieure à 1 µg/L.

5 L'information sur l'efficacité de la technologie de la nanofiltration pour éliminer les ions cationiques de l'acide sulfurique est effectivement limitée. Toutefois, il existe des études réalisées par Nyström et coll [3], pour examiner les performances de membranes commerciales de nanofiltration (efficacité de séparation et résistance chimique) dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique, mais les concentrations sont inférieures à 0,5 mol./L.

10 La nanofiltration d'acide sulfurique a été réalisée avec des membranes de nanofiltration NF-270, DesalKH, BPT-NF-1 et BPT-NF-2. Cette étude a montré que les membranes commerciales de nanofiltration ont une bonne sélectivité par rapport aux ions métalliques tel que le cuivre, mais la sélectivité vis-à-vis d'uranium n'a pas été étudiée.

15 Il a été souvent observé en nanofiltration, que le comportement des membranes chargées vis-à-vis d'un ion particulier est sensiblement affecté par la présence d'autres ions et/ou par la concentration de la solution filtrée. Pour cela, on a filtré de l'acide sulfurique 10%, issu de la régénération des résines échangeuses d'ions, sur une membrane de nanofiltration commerciale. Dans le milieu sulfurique, la NF n'a que retenu faiblement l'uranium, la rétention  
20 ne dépassant pas 10%. Ce résultat ne répond pas à l'objectif assigné, à savoir une rétention d'uranium supérieure à 90%.

L'invention consiste à recycler et épurer, par une cascade de nanofiltrations en boucle fermée, l'acide sulfurique de régénération de résine échangeuse d'ions et ainsi concentrer l'uranium  
25 initialement contenu dans celui-ci.

### RESUME DE L'INVENTION

A partir de phosphates naturels soumis à un traitement acide, on procède comme suit :

30 a) Passage du mélange de produits résultant du traitement acide des dits phosphates naturels sur colonne échangeuse d'ions ;

- b) Élu­tion des sels métalliques retenus sur la colonne échangeuse d'ions au moyen d'acide sulfurique aqueux ;
- c) Passage de l'éluât acide selon étape b) sur membrane de nanofiltration conduisant à l'obtention d'un premier rétentat, respectivement d'un premier perméat ;
- 5 d) Recueil du premier rétentat pour traitement ultérieur des sels d'uranium en solution ;
- e) Passage du premier perméat sur une seconde membrane de nanofiltration conduisant à l'obtention d'un second rétentat, respectivement d'un second perméat ;
- 10 f) Transfert et addition du second rétentat au premier rétentat selon étape d) pour traitement des sels d'uranium ou, transfert et addition du second rétentat à l'éluât selon étape b) ; et
- g) Traitement des premier et second rétentats réunis et précipitation des sels d'uranium.

15

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de concentration de l'uranium de l'éluât (voir étapes a et b ci-dessus) comprenant une cascade de NF + NF à deux étapes de filtration « en boucle fermée », sur membrane de nanofiltration organique. Le processus de concentration d'uranium d'éluât selon la Figure 1 consiste en une première étape de filtration de l'éluât sur une membrane de nanofiltration (NF1). Dans la deuxième étape, c'est le perméat de la première étape (voir étape e ci-dessus) qui est filtré par une membrane NF2. La membrane NF2 employée dans la deuxième étape peut être identique à celle de la première étape ou

20

25

différente, mais présentant une structure chimique similaire.

La modification ou la fonctionnalisation des membranes par adsorption de polymère présente l'avantage d'être une technique facile à mettre en œuvre. Un choix judicieux du polymère déposé permet de générer des membranes dont les propriétés correspondent à un

30

mécanisme donné. La fonctionnalisation permet de mettre en œuvre des interactions ioniques et hydrophobes entre la membrane et le soluté pour améliorer la rétention de celui-ci, favoriser son extraction sélective et réduire son adsorption dans la mesure du possible.

Une étude antérieure a été effectuée [4] concernant le prétraitement de membrane organiques de NF par dépôt de polymère : polyéthylène-imine (PEI 1200), qui possède des fonctions amines ; polyminP (PIP) possède les mêmes fonctions amines, mais il ne diffère a priori de PEI que par la longueur de la chaîne ; l'acide polyacrylique (PAA) a une fonction acide, alcool polyvinylique (PVA) une fonction alcool, et polyvinyl-4-pyridine (PV4P) une fonction amine aromatique. Les membranes ainsi modifiées voyaient leur perméabilité hydraulique diminuer de plus de 30%. Ce blocage partiel des pores avait pour principal effet d'augmenter la rétention ainsi la concentration des ions métalliques, en particulier l'uranium. L'augmentation de la rétention d'uranium provenait donc de deux phénomènes :

- Diminution de rayon de pore (effet stérique) ;
- Augmentation de l'action de la charge électrostatique de répulsion.

Parmi les membranes appropriées, on citera à titre non limitatif les membranes organiques en polyéther-sulfone, polyamide/polysulfone ou autres, chargées positivement en milieu acide, en particulier commercialisées sous les marques MP, NF, Desal ou PES respectivement par les sociétés Koch, Filmtec, Osmonics et Nadir.

Une boucle de recirculation des concentrats (rétentats) des étapes 1 et 2 est prévue afin d'ajuster sa teneur en uranium. En 1<sup>ère</sup> étape, la teneur en uranium doit demeurer supérieure à celle de l'éluât, de façon à être récupéré avec une fraction complémentaire du concentrât de la 2<sup>ème</sup> étape.

Le concentrât de la 2<sup>ème</sup> étape doit avoir une concentration d'uranium proche ou supérieure de celui de l'éluât avant de l'envoyer en amont de l'étape 1. La fraction récupérée des 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> étapes est la fraction totale récupérée et non la fraction de la 2<sup>ème</sup> étape ou la 1<sup>ère</sup> étape seule.

La recirculation du concentrât en boucle fermée permet d'augmenter la vitesse d'écoulement aux membranes et de réduire ainsi leur colmatage. Les trois quarts du débit d'éluât à traiter seront filtrés à travers les membranes (perméat) et le quart restant sera acheminé vers l'étape

de précipitation du peroxyde d'uranyle.

Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, la membrane initiale est une membrane stable en milieu acide. La membrane initiale présente un seuil de coupure adapté en fonction du degré de concentration que l'on souhaite de préférence, le seuil de coupure est de 150 g.mol<sup>-1</sup>, 300 g.mol<sup>-1</sup>, ou 1000 g.mol<sup>-1</sup> ou toute valeur comprise entre 150 et 1000 g.mol<sup>-1</sup>.

La concentration d'uranium contenu dans une solution d'acide sulfurique 10%, issu de la régénération des résines échangeuses d'ions, avec une membrane modifiée avec du polymère cationique a été effectuée à 10 bar. La membrane modifiée selon WO 2013/133684 s'est révélée plus efficace pour augmenter la rétention que la concentration d'uranium au moyen d'une membrane non modifiée.

La nanofiltration de l'acide sulfurique s'effectue pour une concentration initiale en uranium comprise entre 1 et 5000 ppm, de préférence entre 300 et 2000 ppm. Le procédé selon l'invention peut être employé pour toute de solution d'acide sulfurique aqueux dont la concentration est comprise entre 1 et 35%, de préférence entre 5 et 15%. La solution d'acide sulfurique obtenue par l'élution ou désorption de la résine, également appelée « éluât », comprend généralement plusieurs impuretés.

La filtration de ladite solution par la nanofiltration est réalisée à une température comprise entre 25 et 60°C de préférence entre 25 et 40°C, et sous une pression absolue comprise entre 2 et 30 bar, de préférence comprise entre 5 et 15 bar.

Dans le cadre de l'invention, la concentration en U est passée d'une valeur variant de 300 ppm à 5000 ppm dans l'alimentation, à environ 40'000 ppm d'U dans le concentrât. En particulier, l'invention a également permis d'augmenter la concentration du Fe dans le concentrât, mais le rapport de concentration était inférieur à celui de la solution initiale (brute), le rapport Fe/U dans le concentrât étant d'environ 0,008.

L'acide sulfurique traité où le critère rétention d'U (≈ 84%) que l'on s'est fixé comme objectif,



est atteint jusqu'à  $y = 0,90$ . La rétention d'U fixé à 84 conduit à une concentration supérieure ou égale à 40'000 ppm, si la concentration initiale est de 2957 ppm, comme c'est habituellement le cas de notre solution. La concentration obtenue est donc proche de 40'000 ppm.

5

Le procédé discontinu, avec batch alimenté par le concentrât final, correspond à la fraction volumique cumulée entre 0,80 et 0,90.

Le Tableau 1 indique que l'abattement d'U, Fe, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diminue faiblement avec la fraction d'acide sulfurique du perméat récupéré. L'abattement d'U est de 96 à 91% jusqu'à  $y_1 = 0,52$  puis diminue progressivement avec le volume récupéré jusqu'à 84% pour  $y_1 = 0,71$ . Par conséquent, l'abattement de 84% pour l'U se réalise quel que soit  $y_1 \leq 0,90$ . Pour le Fe, l'abattement de 96 à 86% pour  $y_1 \leq 0,71$  est inférieure de celui d'U quel que soit  $y_1$  récupéré. On a montré dans cette étude que toutes les fractions récupérées ont un abattement inférieur à 17% de l'acide sulfurique.

15

L'abattement de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est négatif pour la fraction d'acide récupéré  $y_1 = 0,04$  alors que pour la fraction  $y_1 > 0,33$  l'abattement de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est supérieur à 13%. La membrane de nanofiltration retient peu le  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ce résultat correspond à une séparation maximale entre l'acide sulfurique et l'uranium.

20

25

30

**Tableau 1** : abattements des contaminants U, Fe et P2O5 obtenus pour les différentes fractions récupérées

y <sub>1</sub> : 1er étage	Eléments	Concentration	Abattement
Solution brute	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2957 150 237 7,72	
y <sub>1</sub> = 0,04	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	107 22 249 6,49	96 89 -5 19
y <sub>1</sub> = 0,13	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	107 28 235 6,99	96 81 1 9
y <sub>1</sub> = 0,23	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	111 22 195 6,96	96 85 17 9
y <sub>1</sub> = 0,33	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	146 21 206 7,11	95 86 13 7
y <sub>1</sub> = 0,42	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	235 23 209 7,08	92 84 11 8
y <sub>1</sub> = 0,52	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	258 14 219 7,29	91 90 8 7
y <sub>1</sub> = 0,62	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	326 11 221 7,40	89 93 7 4
y <sub>1</sub> = 0,71	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	485 165 7,72	84 97 - 0
P moyen	U Fe P2O5 SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	267 20 139 7,06	91 87 41 9

La Figure 2 montre l'évolution de la concentration instantanée d'uranium dans les rétentats et d'uranium dans le perméat en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) récupéré par la membrane modifiée.

- 5 Il a été observé que la concentration d'uranium dans le perméat est quasi constante en fonction de l'augmentation de la concentration d'uranium dans le rétentat. Ce n'est qu'à partir du moment où le rétentat devient 1 352% supérieur à la solution brute.

Dans cet exemple, la concentration en uranium est passée de 2957 ppm dans l'alimentation à environ 39000 ppm d'uranium dans le rétentat (concentrât). La concentration en Fe a été également augmentée dans le rétentat, mais le rapport Fe/U est réduit de 0,05 à 0,008 dans le rétentat. 75% du fer est perdu au cours de la nanofiltration, principalement par adsorption sur la membrane (faible teneur en fer dans le perméat)

• Solution brute	U : 2957ppm	Fe : 150 ppm	Fe/U : 0,05
	U : 2957ppm	P2O5: 570ppm	P2O5/U: 0,19
• Concentrât:	U: 39000 ppm	Fe: 333ppm	Fe/U: 0,008
	U: 11543ppm	P2O5: 139ppm	P2O5/U: 00,012

- 15 L'objectif de l'utilisation de la nanofiltration en boucle fermée n'est pas seulement d'augmenter la concentration d'uranium dans la solution d'acide sulfurique qui alimenterait un système de précipitation, mais il est tout aussi important dans l'industrie de l'uranium classique que la membrane permette de récupérer l'excès de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> via son transfert dans la fraction de perméat. La membrane de nanofiltration selon l'invention ne retient pas l'acide sulfurique.
- 20

La qualité du perméat (Tableau 2) est meilleure par ce procédé. La concentration d'U, Fe, et P2O5 dans l'acide sulfurique est très faible. Ce perméat sera envoyé à nouveau vers l'étape de l'élution ou désorption de la résine.

25

**Tableau 2** : composition de perméat obtenu par le procédé discontinu à deux étages à  $y = 0,80$  V0 d'acide sulfurique récupéré

Eléments	U ppm	Fe ppm	P2O5 ppm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> %
Solution brute	2957	150	139	7,72
NF modifiée	10	18	26	7,06

5

### Exemple 1

Cet exemple se rapporte à la concentration de l'uranium présent dans une solution d'acide sulfurique issue de la désorption des résines échangeuses d'ions contenant une faible teneur en uranium, et il illustre l'effet de la concentration initiale sur le taux de concentration.

10

Dans cet exemple, on utilise un éluât contenant 3400 ppm d'uranium, <0,002% de fer et 380 ppm de P2O5.

A l'aide du procédé discontinu, batch alimenté en seule étape, on concentre ainsi l'uranium et l'on purifie l'acide sulfurique 5-10 % sur une membrane modifiée par un seul polymère hydrosoluble. Ce polymère possède une chaîne de polymérisation longue et a une fonction amine. La membrane d'origine utilisée pour cette modification est de seuil de coupure 300 g.mol<sup>-1</sup> et une peau active en polyamide/polysulfone. La Composition du perméat et concentrât, obtenus par le procédé discontinu à un seul étage à  $y = 0,90$  d'acide récupéré, est donnée à dessous.

15

20

Le Tableau 3 indique les concentrations du perméat et du rétentat par le procédé à un seul étage par la membrane de nanofiltration modifiée selon WO 2013/133684. La concentration d'uranium dans le concentrât (rétentat) atteint l'objectif proche de 40 000. Par contre, un seul étage de nanofiltration ne permet pas d'obtenir un acide sulfurique (côté perméat) de qualité supérieure, proche de celle souhaitée, c'est à dire avec une élimination proche de 99% d'uranium par rapport à l'état initial.

25

**Tableau 3** : concentration d'U par la membrane de NF modifiée, à un seul étage

	SM	Perméat	Rétentat
U ppm	3400	1734	39000

### 5 Exemple 2

L'essai est réalisé dans les mêmes conditions de l'exemple 1, on effectue une cascade de nanofiltrations, en deux étapes selon Figure 1. La première étape sépare un perméat de volume  $y_{1V0}$  de la solution brute. Dans la deuxième étape, c'est le perméat de la première étape qui est filtré par une seconde membrane, identique ou non à la première. Le perméat recueilli dans la deuxième étape a une composition en uranium et en fer inférieure à celle du perméat de la première étape, afin d'être réutilisé pour la régénération des résines. Les concentrats 1 et 2, concentrés en uranium, sont envoyés à la précipitation.

15

**Tableau 4** : concentration d'U par le procédé à deux étages

	SM	Perméat (étape 2)	Rétentat final ( $\Sigma$ rétentat 1 + 2)
U ppm	3400	10	39800

### 20 Exemple 3

Dans cet exemple, on étudie l'influence de l'ajout de polymère poly-cation dans l'éluât sur la sélectivité. Avec une membrane de nanofiltration modifiée, on a ensuite filtré l'éluât avec une concentration de polymère poly-cation ajoutée de 10 mM et 50mM. L'objectif est de vérifier si le polymère interfère avec l'une ou l'autre des impuretés métalliques, hors U.

25

Pour l'U et le Fe, l'abattement est quasi identique pour les 3 solutions. Ce résultat peut

s'expliquer par le fait qu'il ne se forme pas de complexe entre les ions métalliques et le polymère dans le milieu sulfurique dilué (éluât). Dans ce cas, c'est la surface active modifiée de la membrane de nanofiltration qui contrôle l'abattement et non l'ajout de ce polymère dans la solution. Pour le soufre (+ 5%), il n'y a que des variations mineures de l'abattement  
5 quel que soit le volume d'acide récupéré.

## BIBLIOGRAPHIE

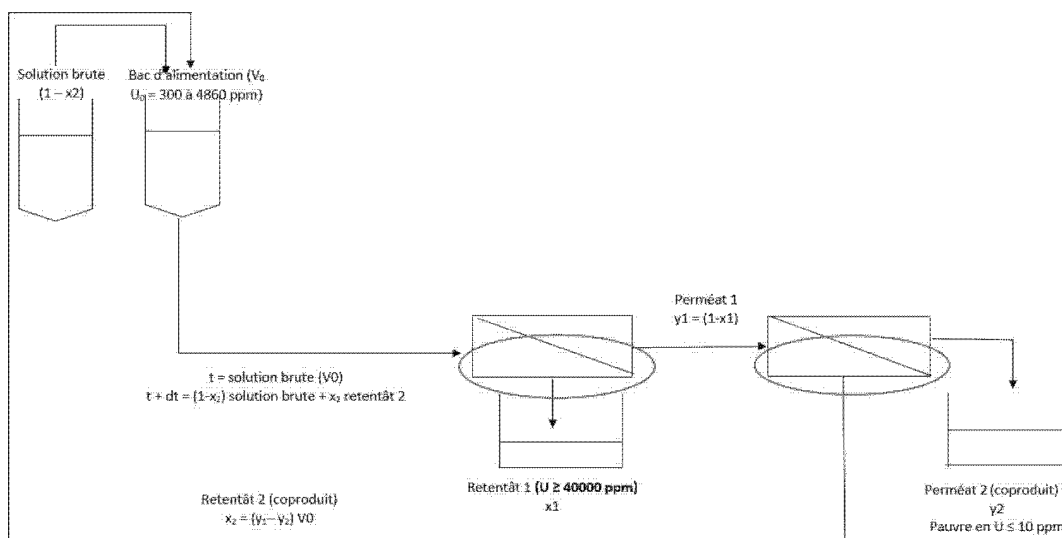
- 10 [1] : Belfort G., Membrane modules: Comparison of different configurations using fluid mechanisms, J.Membrane Sci., 35 (1988) 245.
- [2] : Favre-Reguillon et coll., Selective removal of dissolved uranium in drinking water by nanofiltration, J. water Research., 42 (4-5) (2008) 145
- [3] : Jukka Tanninen, Samatha Platt, Andreas Weis, Marianne Nyström\*, Long-term acid  
15 resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions, J. Tanninen et al. / Journal of Membrane Science 240 (2004) 11–18
- [4] : K. KHALESS, A. KOSSIR, « Process for purifying phosphoric acid by nanofiltration » Demande de Brevet OCP SA, WO 2013/133684 A1 (2013).

**REVENDEICATIONS**

- 5 1. Procédé d'obtention de sels d'uranium à partir de phosphates naturels soumis à un traitement acide, caractérisé en ce qu'il comprend :
- a) passage du mélange de produits résultant du traitement acide desdits phosphates naturels sur colonne échangeuse d'ions ;
- 10 b) élution des sels métalliques retenus sur la colonne échangeuse d'ions au moyen d'acide sulfurique aqueux ;
- c) passage de l'éluât acide selon étape b) sur membrane de nanofiltration conduisant à l'obtention d'un premier rétentat, respectivement d'un premier perméat ;
- d) recueil du premier rétentat pour traitement ultérieur des sels d'uranium en solution ;
- 15 e) passage du premier perméat sur une seconde membrane de nanofiltration conduisant à l'obtention d'un second rétentat, respectivement d'un second perméat ;
- f) transfert et addition du second rétentat au premier rétentat selon étape d) pour traitement séparé des sels d'uranium ou, transfert et addition du second rétentat à
- 20 l'éluât selon étape b) ; et
- g) recueil du second perméat pour traitement ultérieur séparé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine échange d'ions selon étape a) comporte au moins un groupement phosphonique.
- 25
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'élution des sels métalliques selon étape b) s'effectue au moyen d'acide sulfurique aqueux entre 1 à 35%, de préférence entre 5 et 15%.
- 30

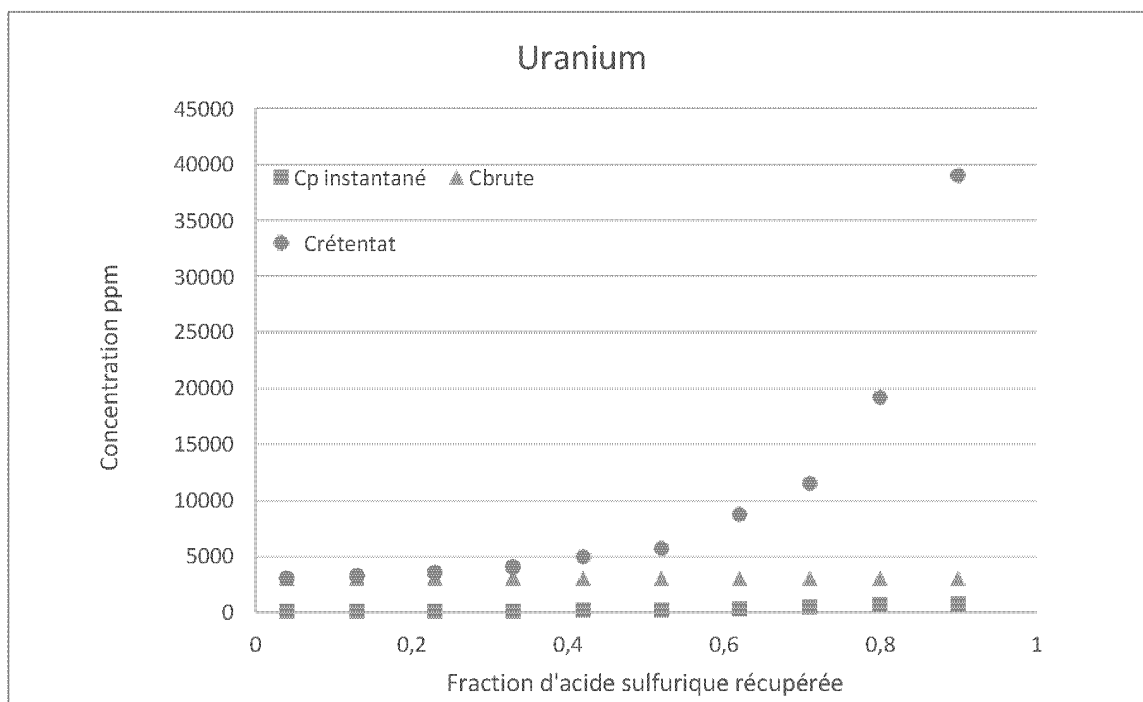
4. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les membranes de nanofiltration selon étapes c) et d) sont des membranes organiques stables en milieu acide, modifiées ou non par un dépôt de polymère polycationique.
5. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les membranes de nanofiltration selon étapes c) et d) sont des membranes organiques en polyéthylène sulfone, polyamide/polysulfone chargées en milieu acide.
6. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement des sels d'uranium dissous selon étape d) consiste en une précipitation des sels d'uranium en peroxyde d'uranyle
7. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que partant d'une concentration initiale en uranium comprise entre 1 et 5'000ppm, de préférence entre 300 et 2'000 ppm selon étape b), on aboutit à une concentration minimale de l'ordre de 40'000 ppm dans le premier rétentat selon étape d), respectivement dans l'ensemble des premiers et seconds rétentats selon étape f).
8. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le second perméat selon étape g) est utilisé comme source d'acide sulfurique.





**Figure 1 :** Schéma de concentration d'uranium dans l'acide sulfurique par cascade de filtration NF1 + NF2 discontinu

5



10

15

20

**Figure 2 :** évolution de la concentration des rétentats et perméats instantanés en fonction de la fraction d'acide sulfurique récupérée par la membrane modifiée

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée  
par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 57233	Date de dépôt : 25/07/2022
Déposant : UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE	
Intitulé de l'invention : PROCEDE D'OBTENTION DE SELS D'URANIUM PAR NANOFILTRATION D'UN ELUAT ACIDE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 23/11/2022
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

**Partie 1 : Considérations générales****Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
12 Pages
- Revendications  
1-8
- Planches de dessin  
1 Page

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C22B60/02, C22B3/42, C01G43/00

CPC : C22B60/02, C22B3/42, C01G43/00

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	CN101619397A • 2010-01-06 • YUNNAN BODUN ENVIRONMENTAL PRO Revendications	1-8
A	CN107805727A • 2018-03-16 • BEIJING RES INST CHEMICAL ENG & METALLURGY Revendications	1-8

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité****Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-8 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN101619397A

D2 : CN107805727A

**1. Nouveauté**

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-8, par conséquent, l'objet des revendications 1-8 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive**

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de récupération d'uranium à partir d'acide phosphorique par voie humide et de récupération d'uranium à partir d'acide phosphorique par voie humide par une méthode d'extraction au solvant-échange d'ions est caractérisé par les étapes suivantes :

1. L'acide phosphorique par voie humide est prétraité par l'ajout d'un agent oxydant, l'oxydation, le refroidissement, la clarification et la filtration dans un épaississant ;
2. Extraction de l'uranium de l'acide phosphorique par voie humide après le prétraitement ci-dessus avec un extractant pour obtenir une phase organique chargée ;
3. La phase organique chargée obtenue à l'étape (1) est d'abord lavée avec une solution d'acide sulfurique à 10 % pour éliminer les impuretés piégées d'acide phosphorique et de substances colloïdales ; ensuite, l'une des solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  est utilisée pour la contre-extraction. L'agent est réextrait pour obtenir une solution de stripping et une phase organique pauvre ;
4. La solution d'extraction obtenue à l'étape (2) est utilisée comme liquide d'adsorption, et l'uranium est adsorbé par une résine échangeuse d'ions. Avant l'adsorption, le bicarbonate de la solution mère d'adsorption est neutralisé par un équivalent hydroxyde pour le transformer en carbonate.
5. La résine échangeuse d'ions adsorbe l'uranium dans la solution de décapage et s'appelle

la résine chargée ;

6. La résine chargée obtenue à l'étape (3) est éluée avec une solution de  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  pour obtenir un liquide qualifié de lixiviation ;
7. La solution de lixiviation obtenue à l'étape (4) est acidifiée avec de l'acide, et le point final d'acidification est  $\text{pH} = 2-2,5$ , de sorte que le carbonate dans la solution est décomposé en  $\text{CO}_2$  pour s'échapper, et une solution d'acidification est obtenue ;
8. L'étape (5) a obtenu une solution d'acidification dans des conditions alcalines et une précipitation, pour contrôler le point final de  $\text{pH} = 7 \sim 8$  ;
9. Le produit précipité obtenu à l'étape (6) est soumis à une filtration et à une déshydratation pour obtenir un concentré d'uranium.

L'objet de la revendication 1 diffère essentiellement de D1 en ce que le retenu dans l'échangeuse d'ions subit une élution par de l'acide sulfurique et que le l'éluât de l'étape b) subit une anaofiltration pour aboutir à un premier perméat qui subit une deuxième nanofiltration.

Le problème à résoudre par la présente demande est de fournir une méthode alternative à celle de D1.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1 et/ou de D2 lui permettant de prévoir les étapes d'élution, ainsi que la deuxième nanofiltration du premier perméat dans la méthode de D1 et ce sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet des revendications 1-8 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée été complétée par la loi 23-13.

### **3. Application industrielle**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.