

PRÉSIDENCE DU CONSEIL  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

# Application de la lixiviation alcaline à l'extraction de l'uranium du schiste des Vosges

par

P. MOURET, P. POTTIER, J. LE BRIS  
Commissariat à l'Énergie atomique

et

P. SOUDAN  
Directeur du Centre d'Étude de l'Alumine Compagnie Pêchiney

Rapport CEA n° **1019**

CENTRE D'ÉTUDES  
NUCLÉAIRES DE SACLAY  
SERVICE DE DOCUMENTATION  
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

MOURET P., POTTIER P., SOUDAN P., LE BRIS J.

Rapport CEA n° 1019

**Application de la lixiviation alcaline à l'extraction de l'uranium du schiste des Vosges.**

**Sommaire.** — Description du traitement chimique des schistes des Vosges pour extraire l'uranium en milieu alcalin. L'aspect minéralogique, les conditions physiques et chimiques de la lixiviation, la séparation solide/liquide et la récupération de l'uranium soit par échangeurs d'ions, soit par précipitation électrolytique y sont exposés.

1958

21 pages

MOURET P., POTTIER P., SOUDAN P., LE BRIS J.

Report CEA n° 1019

**Application of alkaline leaching to the extraction of uranium from shale of the Vosges.**

**Summary.** — Description of chemical treatment of Vosges shales to obtain uranium by alkaline leaching. Mineralogical aspects of ore, physical and chemical conditions of leaching, solid/liquid separation, uranium recovery by either ion exchange process or electrolytic precipitation.

1958

21 pages

APPLICATION DE LA LIXIVIATION ALCALINE  
A L'EXTRACTION DE L'URANIUM DU SCHISTE DES VOSGES

par

P. MOURET(\*), P. POTTIER(\*\*), P. SOUDAN(\*\*\*) , J. LE BRIS(\*\*)

Commissariat à l'Energie Atomique.

(France)

-:-:-:-:-

INTRODUCTION.

En France, à l'heure actuelle, l'attaque sulfurique des minerais uranifères est la seule utilisée. Cependant, des essais effectués sur les mêmes minerais montrent que l'attaque alcaline aurait pu être assez souvent employée. Les schistes des Vosges représentent un cas particulier, car l'attaque sulfurique n'étant pas économique, l'attaque par une solution de carbonate de sodium est seule utilisable. Ceci est dû à la nature très spéciale de ces minerais dans lesquels la minéralisation uranifère est inconnue.

ETUDE DU MINERAL.

A - GISEMENTS -

On connaît actuellement trois principaux lambeaux de schistes houillers uranifères : Schaentzel, Warik et Peufelsloch ; ce dernier étant le plus intéressant par sa teneur, est susceptible d'un traitement économique. Ces gisements sont situés sur le versant alsacien des Vosges. Ils sont constitués par une base granitique, recouverte d'une couche d'arkose soutenant le lambeau schisteux avec, plus ou moins complètement un toit de grès (1). Ces couches de schistes ont une épaisseur variable de 10 à 40 mètres, leur disposition permet d'envisager favorablement l'exploitation en carrières à ciel ouvert. Les couches de schistes non recouvertes par le grès protecteur sont oxydées et contiennent plus de matières organiques (acides humiques).

B - ETUDE MINÉRALOGIQUE -

La minéralisation uranifère n'est pas visible ; on constate qu'il existe une relation entre la teneur en uranium et les abondances relatives en corps carbonneux et en minéralisations associées : mispickel, galène, blende et chalcopyrites (2) (3). Cependant sur un échantillon, de l'ordre de quelques kilogrammes, broyé, séparé en fractions granulométriques, il est impossible de déceler une différence de teneur en uranium sur les différentes fractions. L'uranium est très régulièrement réparti et se trouve pour sa plus grande majorité à la valence U<sup>4+</sup>. Ceci résulte vraisemblablement de la formation du gisement dû à un lessivage par ascensus des granits sous-jacents par des remontées hydrothermales, les sulfures réducteurs contenus dans les schistes ayant vraisemblablement provoqué la réduction puis l'adsorption de l'uranium sur les corps organiques des schistes et sur certaines fractions silico-alumineuses (illites). On constate que les eaux recueillies dans certaines parties du gisement ont une réaction généralement alcaline et contiennent de 10 à 100 γ d'uranium par litre, 5 à 20 mg/l de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sans qu'il soit possible de trouver une relation entre les différentes variables enregistrées.

Un échantillon moyen de schiste de Schaentzel a donné l'analyse suivante :

<u>Eléments</u>	<u>Teneur</u>	<u>Analyse méthode Fisher</u>
SiO <sub>2</sub>	33,34%	Eau : 3,5%
TiO <sub>2</sub>	0,69%	Distillat liquide : 1,8%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,12%	Résidu solide : 87,3%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,65%	Gaz et pertes : 7,4%
CaO	1,81%	<u>Analyse organique</u>
MgO	1,01%	H : 1,91%
MnO <sub>2</sub>	0,18%	C : 10,90%
Na <sub>2</sub> O	0,58%	Résidu : 76,70%
K <sub>2</sub> O	2,74%	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,50%	
S (natif)	0,70%	

La teneur en uranium de ces schistes varie de 0,015 à 1% sur des échantillons isolés. Sur des lots importants, la teneur des échantillons moyens varie de 200 à 3000 ppm (0,02 à 0,3%).

PROCEDE D'EXTRACTION DE L'URANIUM.

A - PROCEDES PHYSIQUES -

Les différentes méthodes de concentration physique ont été appliquées aux schistes sans résultats intéressants. Ceci est en liaison avec l'extrême diffusion de l'uranium dans le minerai. Certaines difficultés de traitements chimiques s'étant révélées, on a essayé

d'appliquer les méthodes physiques en vue de l'élimination de minéralisations gênantes telles que la sidérose, mais là encore l'extrême diffusion des minéralisations n'a pas permis d'enregistrer de résultats positifs.

## B - PROCEDES CHIMIQUES -

### Traitements thermiques préalables.

Les schistes contenant des produits combustibles, il semblait rationnel de procéder à un grillage préalable. Cette opération aurait permis de produire les calories nécessaires au traitement chimique. De nombreux essais ont été effectués tant sur des schistes du Schaentzel dont le pouvoir calorifique peut atteindre 1200 cal/kg que sur des schistes du Teufelsloch à 200/300 cal/kg. On peut en conclure que tout grillage oxydant quels que soient la température, la finesse de broyage et le temps de séjour (de une seconde à plusieurs heures), conduit à une diminution du rendement de lixiviation. Les grillages en atmosphère neutre ou réductrice peuvent améliorer le rendement dans certains cas et surtout diminuer la concentration en matières organiques des lixieurs de lixiviation ; par contre, ils ne sont applicables qu'à certaines fractions du gisement et de ce fait ne peuvent être utilisés. Des essais de grillages en présence de chlore ou de chlorure de sodium ont été effectués sans succès.

### Essais de lixiviation par l'acide sulfurique.

L'attaque sulfurique des schistes a été étudiée en laboratoire (4). Des oxydants tels que  $MnO_2$ ,  $ClO_4H$ ,  $ClONa$  etc... ont été utilisés à des concentrations sulfuriques et températures variables sur des schistes grillés ou non grillés. Dans tous les cas, une forte consommation d'acide sulfurique est nécessaire pour obtenir un rendement d'extraction acceptable. La consommation d'acide sulfurique atteint 300 à 500 kg par tonne de minerai suivant son origine. Des essais d'attaque par contre-courant à faible acidité ont été également étudiés, ils ont montré que la consommation d'acide sulfurique était également prohibitive (5). Pour ces raisons, l'attaque sulfurique a été abandonnée.

### Essais de lixiviation alcaline.

La lixiviation par des solutions de carbonate de sodium n'altérant pas la sidérose a été étudiée sur différents lots de schistes. Bien que conduisant à des rendements variables (de 50 à 90% suivant la teneur du lot étudié), cette méthode a été reconnue applicable à tous les schistes bruts. La récupération de l'uranium des lixieurs obtenues a été étudiée de façon à pouvoir recycler la lessive de carbonate épuisée en uranium pour une lixiviation ultérieure. Trois méthodes principales ont été envisagées : précipitation après concentration des lixieurs, échange d'anions et précipitation par hydrogénation électrolytique. Une autre méthode est actuellement à l'étude pour le traitement par solvants de la lixieur alcaline uranifère.

ETUDES DE LABORATOIRE SUR LA LIXIVIATION ALCALINE.

Le procédé alcalin a été préalablement étudié en laboratoire pour fixer les conditions des trois principales opérations qu'il nécessite : la lixiviation, la séparation des stériles solides de la liqueur obtenue, l'extraction de l'uranium contenu dans cette liqueur. Le choix d'un procédé d'extraction n'influe pas sur les deux premières opérations, mais pour certaines commodités d'emploi, des facteurs supplémentaires, tel le recyclage de liqueurs uranifères à l'attaque, ont dû être étudiés.

- Lixiviation par les solutions de carbonate de sodium -

Les facteurs suivants conditionnant le rendement de dissolution de l'uranium ont été étudiés :

Granulométrie -

On a constaté que la granulométrie des minerais doit se situer entre 60 et 300 microns quel que soit le procédé de broyage utilisé, sec ou humide, cependant ce dernier permet le cas échéant d'atteindre une plus grande finesse et de favoriser la solubilisation de l'uranium.

Concentration en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  -

La variation de concentration en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (de 10 à 100 g/l) de la solution d'attaque n'affecte pas sensiblement le rendement de solubilisation de l'uranium. Cependant on a adopté les concentrations de 25 à 50 g au litre de carbonate de sodium selon le procédé de récupération de l'uranium mis en oeuvre. Le minerai contenant du  $\text{CO}_2$  d'origine organique, il se forme du bicarbonate de sodium au cours de l'attaque et de ce fait il n'est pas nécessaire d'en ajouter.

Température -

La température a une influence considérable sur le rendement de solubilisation, en effet il croît jusqu'à 90° C. où il atteint le maximum ; à l'ébullition, 102° C., il baisse légèrement en fonction du temps et à 200° C. sous pression, il devient très faible.

Durée -

La dissolution (à 90° C.) est rapide durant les premières heures (3 à 4h.) et ralentit ensuite. Une attaque prolongée pendant 16 à 24 heures permet d'augmenter le rendement de solubilisation de quelques points (Fig. 1).

Oxydation -

L'oxydation effectuée par injection d'air ou d'ozone en présence ou non de catalyseurs ou par addition d'autres oxydants, n'améliore pas sensiblement le rendement d'attaque, elle favorise cependant la transformation de sulfures solubles en sulfates.

RENDEMENT D'EXTRACTION EN FONCTION DU TEMPS

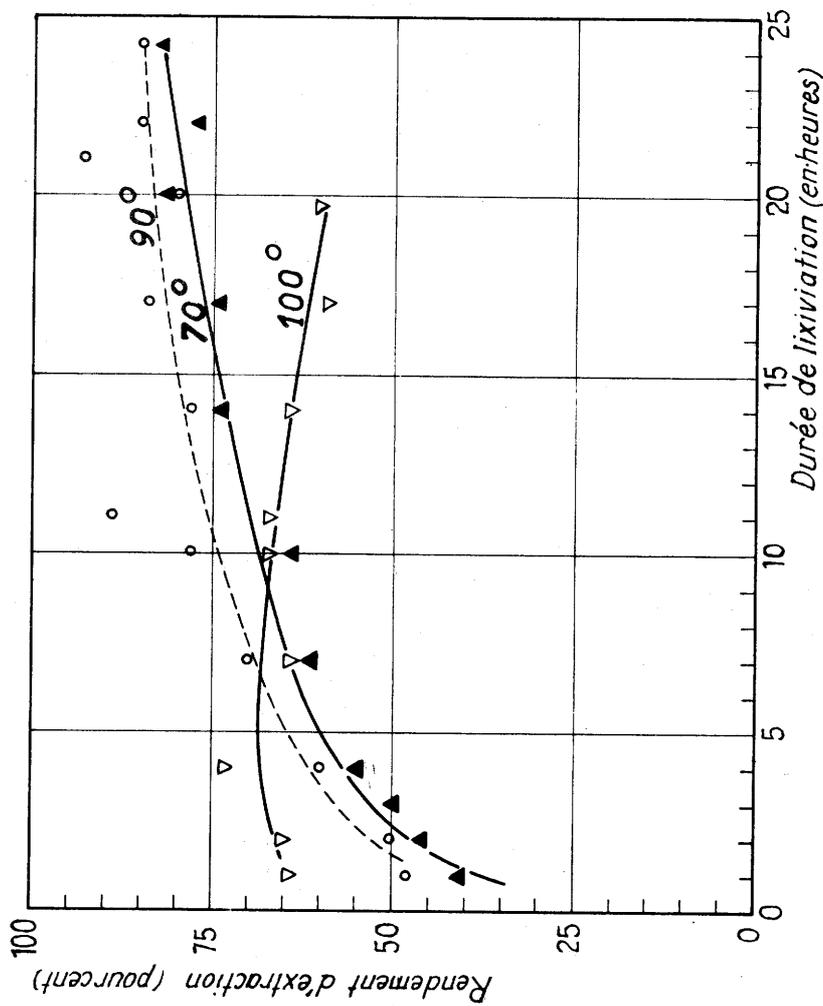


FIGURE 1

Rendements de solubilisation -

La teneur en uranium des schistes étant très irrégulière (de 250 à 3000 ppm) le rendement d'extraction varie également, il est d'autant plus élevé que la teneur du minerai est plus forte. A titre d'exemples, quelques résultats sont mentionnés dans les tableaux I et II.

Tableau I

Rendements de dissolution sur divers schistes :  
Lixiviation à 90° C. - durée 22 h - concentration en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  50 g/l.

: Teneur du schiste en ppm	: 321	: 383	: 420	: 635	: 850	: 890	: 2580	: 3100
: Rendement de dissolution	: 54%	: 74%	: 69%	: 74%	: 82%	: 77%	: 88%	: 86%

Tableau II

Rendements de dissolution sur divers schistes :  
Lixiviation à 80° C. - durée 4 h - concentration en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  25 g/l.

: Teneur du schiste en ppm	: 241	: 350	: 400	: 737	: 955	: 2300
: Rendement de dissolution	: 53%	: 54%	: 66%	: 78,5%	: 82,5%	: 85%

Par ailleurs, l'attaque par épuisement en plusieurs étages et le recyclage de solutions provenant d'attaques antérieures ont été examinés

Lorsqu'il s'agit de précipiter l'uranium à l'état d'uranate de sodium, on a intérêt à augmenter la concentration en uranium de la liqueur en recyclant après séparation solide/liquide une partie de cette liqueur à l'attaque, l'autre partie étant envoyée à la précipitation.

L'enrichissement en uranium d'une solution par recyclage partiel ne peut être envisagé qu'en présence de schistes apportant une teneur en uranium suffisante pour permettre la précipitation ultérieure de l'uranium.

Dans le cas d'une récupération de l'uranium par échange d'anions, il n'est pas nécessaire de procéder à ce recyclage.

Séparation solide/liquide et lavages -

Les pulpes après lixiviation contiennent entre 300 et 400 g de schistes par litre.

La séparation et le lavage de ce résidu représentent des opérations essentielles dans l'économie du traitement et il a été essayé diverses techniques.

a) - La filtration qui aurait été la méthode la plus simple s'est avérée impossible ; ces schistes donnent des gâteaux de filtration très imperméables qui colmatent rapidement les tissus de filtration et conduisent à des débits de surfaces de filtration trop faibles.

b) - La décantation, seul moyen pratique restant à envisager, a dû être étudiée d'une manière approfondie car elle s'est révélée possible, sauf dans certains cas et ceci malgré l'utilisation de flocculants.

On a donc étudié les possibilités de sédimentation par deux tests de laboratoire : la vitesse de décantation, d'une part, et l'aptitude au tassement des boues épaissies d'autre part.

La vitesse de décantation des suspensions de schistes est en général très faible : quelques centimètres à l'heure, mais elle peut être sensiblement améliorée par l'utilisation de flocculants, tels le Séparan 2610 et certains produits de solubilisation de matières amyliées. L'aptitude au tassement, exprimée par la richesse en matières solides de la suspension que l'on peut obtenir après une certaine durée de dépôt, conditionne les possibilités du lavage par décantations successives : efficacité et quantité d'eau nécessaire pour les réaliser.

Certaines qualités de schistes se sont révélées pratiquement indécantables. En règle générale cette propriété est la conséquence de l'altération des schistes signalée précédemment, altération qui les enrichit en matières organiques extractibles par les lessives alcalines, tels les acides humiques. Les liqueurs, après attaque, sont alors plus ou moins noirâtres et riches en matières organiques et en produits sulfurés. Une partie du schiste résiduaire, très fine, ne se dépose alors qu'avec une très faible vitesse incompatible avec une réalisation pratique. Il peut s'agir de particules phylliteuses possédant des propriétés ioniques plus ou moins accentuées.

On a pu parer aux difficultés de décantation de ces schistes par une calcination ménagée, qui, réalisant une distillation à basse température, élimine la majeure partie des matières organiques volatiles, les solutions d'extraction sont alors presque incolores et la décantation devient normale. Mais les conditions et la température de calcination doivent être précisées avec soin, faute de quoi, le rendement d'extraction ultérieur de l'uranium est sensiblement abaissé. La température favorable se situe entre 450 et 500° C. Ce procédé serait donc efficace, mais, il serait d'application difficile, par contre, la décantation peut être accélérée par du charbon actif qui absorbe les matières organiques ou bien par des sels de calcium qui permettent de les précipiter totalement.

Il a pu être observé au cours de l'étude du lavage des résidus certains phénomènes de réadsorption de l'uranium par les stériles au cours du lavage.

Cette réadsorption se manifeste surtout dans les divers lavages où la teneur en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  devient plus faible. Elle apparaît liée au rapport  $\frac{\text{U}}{\text{CO}_3\text{Na}_2}$  dans les liqueurs d'interposition et on peut la réduire en abaissant ce rapport dans les derniers lavages.

### C - EXTRACTION DE L'URANIUM DE SES SOLUTIONS.

Les teneurs du minerai pouvant varier de 200 à 3000 ppm, les solutions obtenues après une lixiviation normale suivie d'une séparation solide/liquide par décantation sont souvent faibles. Leur concentration en uranium peut varier de 100 à 300 mg/l. Le pH est compris entre 9,5 et 10,0 ; (il est de 10,5 environ avant lixiviation). Les différentes impuretés contenues dans la solution sont, indépendamment des matières organiques, les sulfates (de l'ordre de 0,2 à 2,5 g/l), du bicarbonate de sodium, des traces de phosphates, quelques ppm de vanadium, 0,010 à 0,050 g/l de  $\text{SiO}_2$ , et des dérivés sulfurés organiques solubles.

Dans le but de diminuer la consommation de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  on a intérêt à recycler la presque totalité de la solution après avoir extrait l'uranium avec le maximum de rendement.

Plusieurs procédés ont été étudiés :

#### 1°) Précipitation de l'uranate de sodium -

La précipitation de l'uranate de sodium est un procédé utilisé couramment pour séparer l'uranium de ses solutions ; mais lorsqu'il s'agit de solutions à faible concentration en uranium, le rendement de précipitation est d'autant plus faible que la concentration de la solution en uranium est plus basse.

En effet, il n'est pas possible de précipiter l'uranium dans les liqueurs provenant d'une seule attaque puisqu'elle ne contient que 100 à 300 mg d'uranium par litre ; par contre, en effectuant une ou plusieurs attaques avec la même solution on augmente leur concentration d'une façon appréciable (500 à 600 mg/l).

Une évaporation partielle de la solution permet ensuite d'obtenir une concentration de l'ordre de 1 g par litre en uranium. Malgré cette opération qui, pour des raisons économiques et techniques, ne peut être poussée plus loin, la concentration en uranium est encore trop faible pour obtenir un bon rendement de précipitation. Par contre, si la précipitation de l'uranate de sodium est effectuée dans une telle solution en présence d'amorces constituées par de l'uranate de sodium provenant de la précipitation précédente, on obtient de bons rendements d'extraction et une économie de la quantité de soude caustique mise en jeu.

L'influence de l'anorce ressort dans le tableau suivant (III) qui exprime le rendement de précipitation en fonction de la teneur en anorce :

Tableau III

Rendement de précipitation

Concentration de la solution en U : 0,900 g/l - T° 85°C.

Composition de la solution en g/l				Anorce g/l	Rendement de précipitation %	
Teneur en U	Teneur en $\text{CO}_3\text{Na}_2$	Teneur en NaOH	1 h		4 h	
0,900	100	12	0	Précipitation irrégulière rendement variant de 0 à 60		
0,900	100	12	1	55	78	
0,900	100	12	20	82	89	

2°) Extraction de l'uranium au moyen de résines échangeuses d'anions.

L'uranium est présent dans les solutions d'uranyl-carbonate de sodium sous forme d'anion complexe  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Cet anion peut être fixé sur des résines échangeuses d'anions du type base forte. Des essais de laboratoire effectués en 1954, avaient montré qu'une telle fixation était possible. Ceci fut confirmé (6) (7) (8) par la suite. L'étude de l'influence des divers facteurs sur les processus de fixation et d'éluotion fut entreprise sur 3 qualités de résines dont nous disposions :

Amberlite IRA-410 de Rohm et Haas (USA)  
Duolite A-42 de Chemical Process (USA)  
Allasion AX-55 de Prosinacfi (France)

Les principaux facteurs influençant la fixation sont : la concentration en uranium, la concentration en carbonate de sodium, la concentration en anions pouvant provoquer une éluotion partielle ( $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), le pH (concentration en bicarbonate de sodium). Pour cette dernière variable, aucune influence nette n'a pu être reconnue. Pour les concentrations en uranium, sulfate et carbonate de sodium, leur influence sur la capacité de saturation est donnée dans les tableaux IV, V et VI ci-après (9).

Tableau IV

Conditions : 25 g/l  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  - débit : 10 vol/h.  
Sur 30 cm<sup>3</sup> de lit de résine de 10 cm de hauteur.

Concentration en U de la solution à fixer.	Capacité des résines en g/l					
	Résine AX-55		Résine IRA-410		Duolite A-42	
	fuite	satura- tion	fuite	satura- tion	fuite	satura- tion
50	32,5	33,3	41,5	51,7	60,5	65,3
100	34,0	36,8	47,0	57,0	62,0	65,6
200	44,0	50,0	54,0	63,0	66,0	78,0
500	50,0	58,0	55,0	73,3	75,0	85,7

Tableau V

Influence de la concentration en carbonate de sodium

Conditions : Concentration en uranium 200 ng/l - débit 10 vol/h.  
Sur 30 cm<sup>3</sup> de lit de résine AX-55 de 10 cm de hauteur.

Concentration en $\text{CO}_3\text{Na}_2$ g/l	Capacité de la résine en g/l	
	Fuite	Saturation
10	50,0	55,72
25	44	52,90
50	10	16,76
100	0,5	6,30

Tableau VI

Influence de la concentration en  $SO_4^{--}$  pour 25 g/l en  $CO_3Na_2$ .

Conditions : Concentration en U : 200 mg/l - débit : 10 vol/h  
sur 30 cm<sup>3</sup> de résine AX-55 de 10 cm de hauteur

Concentration en $SO_4$ g/l	0	0,5	1,5	5	10
Capacité de la résine à saturation eng/U/l	50,2	46,1	40,1	34,6	27,0

Il n'est donc pas recommandé de dépasser de beaucoup la concentration de 25 g/l de  $CO_3Na_2$ . C'est la raison pour laquelle dans ce procédé par échange d'ions on adopte une telle concentration en carbonate de sodium. L'éluant utilisé est le nitrate de sodium en solution moléculaire, il s'est en effet, révélé le plus actif pour l'éluion des dérivés sulfurés et des acides humiques fixés en même temps que l'uranium. Cette éluion conduit à des solutions contenant de 8 à 15 g/l d'uranium dans la fraction d'éluat à traiter. Deux méthodes sont alors possibles : précipitation d'uranate de sodium ou extraction par solvant après acidification nitrique. Le produit final est une solution concentrée de nitrate d'uranyl.

### 3°) Précipitation par hydrogénation électrolytique catalysée.

FORWARD et HALPERN (10) ont mis au point un procédé de réduction-précipitation de l'uranium à l'état d'oxyde  $UO_2$ , au sein de ses solutions de carbonates alcalins par action de l'hydrogène moléculaire employé sous pression en présence d'un catalyseur, l'opération étant effectuée préférentiellement à des températures supérieures à 100° C.

Plus récemment, les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique (11) ont mis au point un procédé permettant de réaliser cette même opération à la pression atmosphérique et à une température peu élevée (de l'ordre de 40° C). Ce procédé consiste essentiellement à effectuer la réduction-précipitation de l'uranium à l'état d' $UO_2$  par action d'hydrogène naissant en présence d'un catalyseur.

Dans la pratique, l'hydrogène utilisé est d'origine électrolytique. Pour l'électrolyse qui nécessite un appareillage à double compartiment, on utilise la solution uranifère comme catholyte et une solution de  $CO_3Na_2$  comme anolyte. La cathode peut être en plomb ou en tout autre métal possédant une surtension élevée vis-à-vis de l'hydrogène. La nature de l'anode est indifférente pourvu qu'elle soit convenable quant à sa tenue vis-à-vis de l'oxygène dégagé. En ce qui concerne le choix du catalyseur, le nickel de Raney est celui qui a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats.

L'uranium précipite à l'état d'oxyde hydraté noir dont la formule est assez voisine de  $UO_2$ . L'oxyde peut être recyclé avec le catalyseur sans diminution de la vitesse de précipitation.

#### ESSAIS EN ATELIER PILOTE ET EN SEMI-INDUSTRIEL.

Deux des procédés de récupération étudiés en laboratoire ont été appliqués, l'un en atelier pilote (4-6 t/j) avec récupération de l'uranium à l'état d'uranate de sodium par précipitation directe dans ses solutions, l'autre en semi-industriel (0,5-1 T/j) avec récupération de l'uranium par résines échangeuses d'ions. Comme chaque processus d'extraction de l'uranium de ses solutions diffère par la concentration en  $CO_3Na_2$  et en uranium, les conditions de lixiviation ne sont pas tout à fait identiques. Par contre, le lavage par décantation est mené de la même manière.

Des essais ont porté sur 600 tonnes environ de schistes de différentes teneurs qui ont été traitées en plusieurs campagnes. L'atelier pilote a été conçu pour fonctionner en continu en utilisant le procédé de précipitation de l'uranate de sodium en présence d'amorces d'uranate de sodium. L'atelier semi-industriel a été conçu pour fonctionner en utilisant le processus par fixation de l'uranium sur résines échangeuses d'anions.

#### Préparation et broyage de minerai.

La granulométrie du schiste a été comprise entre 60 et 300 microns comme l'avaient indiqué les essais de laboratoire.

Le broyage humide a été effectué en présence de la solution de carbonate de sodium évitant ainsi toute dilution au cours de l'attaque ultérieure.

La réalisation pratique a consisté à broyer le minerai dans un broyeur à barres en circuit fermé avec un classificateur intermédiaire pour éviter la trop grande finesse du minerai et faciliter la décantation ultérieure.

Un broyage à sec dans un broyeur ventilé dans lequel l'élimination des fines est effectuée par un séparateur à double whizzer a permis d'obtenir les mêmes résultats. L'intérêt d'un tel broyage est évident si la calcination en atmosphère contrôlée suit le broyage.

#### Lixiviation.

La lixiviation se fait en continu dans plusieurs cuves agitées disposées en série.

Les conditions d'attaque diffèrent selon le procédé de récupération de l'uranium de ses solutions.

a) - en atelier pilote, où l'uranium est récupéré par précipitation à l'état d'uranate de sodium, la solution de lixiviation contenant 50 g/l de carbonate de sodium, est constituée par trois

liqueurs : la première provenant de la filtration de l'uranate de sodium, la seconde des lavages, la troisième est constituée par une fraction de la solution déjà chargée en uranium. L'importance de la fraction de cette dernière solution dépend de la teneur en uranium du schiste traité.

b) - En semi-industriel, où l'uranium est récupéré de ses solutions d'attaque par résines échangeuses d'ions, la solution de lixiviation est constituée par la recirculation des liqueurs épuisées en uranium après passage sur les résines. La concentration de ces liqueurs est ajustée à 25 g/l de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  avant lixiviation.

On a confirmé qu'il y avait intérêt à prolonger la durée d'attaque pour gagner quelques points de rendement qui ne coûtent que l'amortissement et les pertes calorifiques du supplément de volume de l'appareillage d'attaque. C'est ainsi que l'on a observé sur plusieurs périodes d'exploitation les résultats résumés dans le tableau VII.

Tableau VII

Rendement d'extraction suivant la teneur des schistes et la durée d'attaque.

Teneur initiale du schiste En ppm	Rendement d'extraction en %	
	Durée d'attaque 8 heures	Durée d'attaque 20 heures
650	62,5	62,2
780	72,1	74,3
800	76,3	82,1
890	73,0	76,7
2360	82,9	85,5
3000	86,0	90,0

Dans les limites de la teneur des schistes traités, il a été également reconnu qu'un enrichissement des liqueurs après attaque par recyclage ne diminuait pas le rendement, tout au moins dans les limites d'expérimentation correspondant à un rapport  $\frac{\text{U}}{\text{CO}_3\text{Na}_2}$  égal à 0,04-0,05.

Séparation par décantation suivie de lavage.

Ce procédé est utilisé aussi bien en pilote qu'en semi-industriel.

Les tests de laboratoire ne donne qu'un ordre de grandeur qui varie d'ailleurs suivant la qualité des schistes : on obtient une vitesse de décantation, avec adjuvant, de 10 à 40 cm/h et de 600 à 800g/l de matières sèches dans les pulpes épaissies.

C'est ainsi que, compte tenu des variations de qualité du schiste, il a été reconnu que des installations très importantes, étaient nécessaires pour ce traitement des résidus : environ 1 m<sup>2</sup> de surface pour un décanteur de 4 à 5 m de hauteur (et autant pour chaque laveur), pour effectuer la séparation de 1 T/j de schistes.

L'expérience a montré, aussi bien en atelier pilote qu'en semi-industriel, qu'il est nécessaire d'employer 5 décanteurs à contre-courant pour obtenir un bon rendement de lavage en utilisant 1,5 m<sup>3</sup> d'eau par tonne de schistes.

Clarification.

Les liqueurs décantées industrielles ne sont pas absolument limpides et renferment encore quelques décigrammes de fines particules de schistes par litre. On les clarifie à l'aide de filtres à pression. Le colmatage des toiles filtrantes est évité par l'addition de petites quantités d'adjuvants de filtration, tels que la pulpe de cellulose, la chaux etc... Cette filtration est absolument nécessaire lorsque l'uranium est récupéré par échange d'ions.

Séparation de l'Uranium.

A) - A l'état d'uranate de sodium en atelier pilote.

La solution d'attaque, par l'effet des recyclages, contient approximativement 0,5 g/l d'uranium. Cette concentration n'est pas suffisante pour permettre la précipitation de l'uranate de sodium.

Dans le but d'élever la concentration en uranium, la solution est évaporée de façon à obtenir une teneur variant de 1 à 2 g/l. Ainsi une solution ayant servi à traiter une tonne de schistes à 700 ppm contient 0,5 g d'uranium au litre et après évaporation 2 g/l (suivant tableau VIII).

Tableau VIII

	Solution avant évaporation	Solution après évaporation
Volume.....	2150 l	550 l
Teneur en U.....	0,50g/l	2,0 g/l
Na <sub>2</sub> O à l'état de CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> ....	11,0 "	47,0 "
Na <sub>2</sub> O à l'état de CO <sub>3</sub> HNa....	3,5 "	11,5 "

La précipitation s'effectue par addition de NaOH en quantité suffisante pour neutraliser le bicarbonate et ensuite atteindre un teneur en hydroxyde de sodium de l'ordre de 10 g/l et ceci en présence d'anorces constituées par de l'uranate de sodium provenant de la précipitation précédente.

La précipitation s'effectue en continu dans trois ou quatre bacs disposés en série. Le mélange en fin de réaction est filtré pour la séparation de l'uranate de sodium. Une partie aliquote de l'uranate obtenu est réintroduite au premier bac de précipitation pour réaliser un amorçage continu qui permet d'obtenir un rendement de précipitation meilleur qu'en opérations discontinues.

En exploitation de l'atelier pilote on a obtenu couramment les résultats suivants :

Tableau IX

Conditions : température : 85° C - durée : 2 heures.

	Na <sub>2</sub> O total	Na <sub>2</sub> O caustique	Uranium soluble	pH
Avant précipitation	58,5	-	2,00	9,5-10,0
Après précipitation	65,0	8 g/l	0,15	-

Le rendement de précipitation est de 92,5%.

Le filtrat qui contient encore de l'uranium est recyclé à la lixiviation du minerai. Cependant afin d'éviter une élévation du pH en l'introduisant directement à l'attaque, le filtrat est dilué par les solutions riches en uranium et les eaux de lavage des résidus partiellement bicarbonatées qui sont également recyclées.

Cycle de fabrication.

Les opérations qui viennent d'être décrites sont résumées dans le cycle de fabrication suivant le schéma de principe (fig. 2).

B) - Séparation de l'uranium par échange d'ions en semi-industriel.

Ces essais ont été effectués sur quelques dizaines de tonnes à la cadence d'une tonne par jour. Ils ont eu pour but l'étude du procédé d'extraction de l'uranium de la solution alcaline par échange d'anions.

Fixation -

Des essais effectués en cycles sur différents types de liquours ont montré que la capacité des échangeurs ne varie pas sensiblement sur une vingtaine de cycles. Dans tous les cas, avec des solutions variant de 100 à 200 ng/l en uranium, de 0 à 2,2 g/l en  $SO_4^{--}$  et de 20 à 26,5 g/l en  $CO_3Na_2$  on a enregistré les capacités de 35 à 45 g d'uranium par litre de résine. L'influence des ions sulfates s'est manifestée par un abaissement de la capacité des résines, comme le montre le tableau X.

Tableau X

Cycles	U ng/l	SO <sub>4</sub> ng/l	Capacité de la résine en g/U/litre (IRA-410)
1	109	370	38,2
2	143	430	38,7
3	144	600	38,4
4	151	730	39,9
5	172	860	40,4
6	139	790	41,1
7	167	964	40,05
8	159	1024	38,7
9	128	1025	35,5
10	176	-	36,3
11	204	1232	33,4
12	211	1580	34,1
13	132	1530	31,9
14	131	1840	30,8
15	148	2120	35,2
16	141	2098	32,6
17	184	2230	32,8

L'augmentation de la concentration en ions sulfates de la solution uranifère augmente leur fixation sur la résine ; cependant ils ne se fixent qu'en faible proportion qui varie de 3 à 7 g par l. de résine ; ils sont élués en même temps que l'uranium.

Les solutions d'attaque provenant de la lixiviation de schistes oxydés ont en général une coloration allant du jaune au rouge-brun. Cette coloration indépendamment des sulfures que peut contenir la solution, provient de la présence de matières organiques. Une

oxydation effectuée par une injection d'air et d'ozone dans la solution provoque une décoloration de cette dernière et en même temps une oxydation des sulfures en sulfates, de cette façon, on peut éviter en grande partie la fixation des impuretés sur la résine.

Le pH de la solution avant fixation est ajusté à 10,5 par l'addition de soude caustique. Ceci évite une fixation possible de l'ion  $\text{HCO}_3^-$  qui provoquerait une diminution de la capacité de la résine vis-à-vis de l'uranium.

L'augmentation de la concentration en ion  $\text{NO}_3^-$  dans les li- queurs recyclées à l'attaque est évitée en rejetant les premières frac- tions d'effluents provenant de la remise en circuit d'une colonne d'é- changeurs venant d'être éluée.

#### Elution.

L'élu-tion est effectuée à un débit horaire égal à 2 fois le volume de résine, elle est complète en 6 volumes (moyenne sur 19 élu- tions). Les élu-tions ont été fractionnées de la façon suivante :

- 0 - 0,5 V - fraction de tête, contenant  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , recyclée à l'attaque.
- 0,5 - 2,5 V - fraction conservée pour extraction de l'ura- nium.
- 2,5 - 3,5 V - recyclage d'élu-tion 1
- 3,5 - 4,5 V - recyclage d'élu-tion 2
- 4,5 - 6,0 V - recyclage d'élu-tion 3

Ces trois dernières fractions d'une élu-tion d'ordre N ser- vent à débiter l'élu-tion d'ordre N + 1. Ceci a été effectué au cours de nombreux cycles, sans aucune difficulté.

La consommation de nitrate de sodium provient uniquement des pertes dans les effluents rejetés, ces pertes (environ 70 g de  $\text{NO}_3\text{Na}$  par litre de résine) se produisent au cours du cycle de fixa- tion de l'uranium. Elles sont limitées à cette valeur lorsqu'on extmit l'uranium de l'éluat par le TBP, solvant qui permet de réutiliser la solution de nitrate de sodium pour l'élu-tion suivante.

L'éluat à traiter contient généralement de 12 à 20 g d'u- ranium par litre, quelques produits sulfurés, 0,4 à 0,5 g/l de  $\text{SO}_4^{--}$ , 50 à 60 g de  $\text{NO}_3\text{Na}$  et 15 à 20 g/l de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ . Cette solution est aci- difiée par  $\text{NO}_3\text{H}$  concentré jusqu'à pH 0,8 - 1,0. On note très souvent un précipité brun-noir contenant de l'uranium, du soufre et des ma- tières organiques, résistant en milieu acide nitrique à une ébullition prolongée. Ce précipité se forme aux alentours de pH 2,2 environ et peut très facilement être redissous en milieu alcalin. Son abondance est en relation directe avec la concentration du schiste en matières organiques solubles. Il est très facilement éliminé par filtration

et contient jusqu'à 30% d'uranium sur sec.

Récupération de l'uranium.

La solution d'éluion représentant 2,5 volumes et contenant environ 20 g d'uranium au litre est traitée soit par la soude caustique pour précipiter l'uranate de sodium qui titre 65% en uranium ou bien acidifiée à 0,1 N par l'acide nitrique et purifiée par un solvant organique tel que le TBP. Après réextraction aqueuse, la solution de nitrate d'uranyle est concentrée par évaporation jusqu'à 400 g d'uranium au litre.

CONCLUSIONS.

L'extraction de l'uranium à partir des Schistes des Vosges ne peut s'effectuer à l'échelle industrielle que par la lixiviation alcaline, avec un rendement de 65 à 80%.

Le milieu alcalin, peu corrosif, permettant d'employer du matériel en acier ordinaire, et la faible consommation de carbonate de sodium (10 à 15 kg par tonne de minerai) rendent l'extraction de l'uranium économiquement viable.

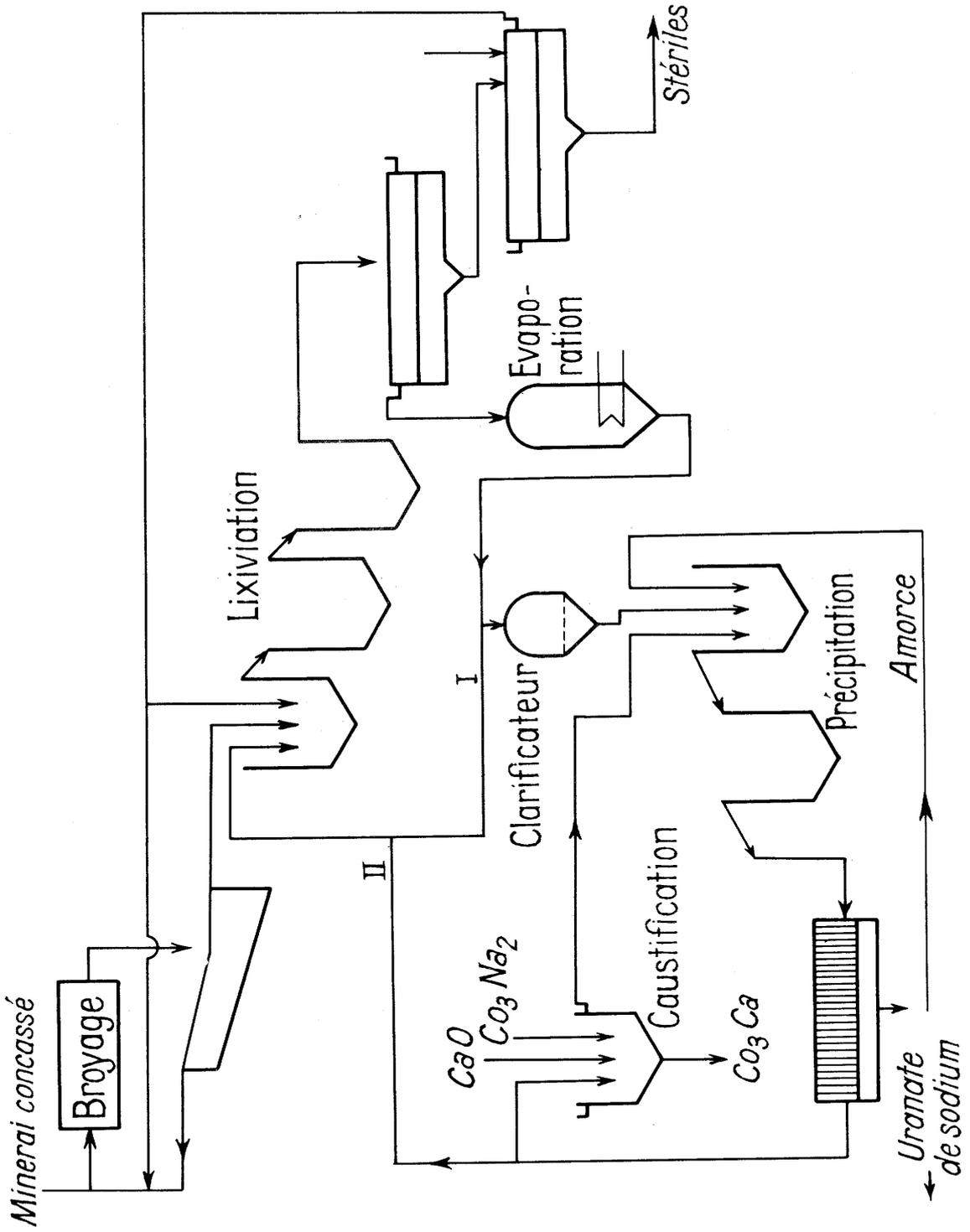
La récupération de l'uranium par précipitation directe par la soude caustique peut être utilisée. Elle n'est toutefois économique que pour les solutions d'attaque provenant d'un minerai riche. Par contre, les résines échangeuses d'ions permettent de récupérer l'uranium à partir de solutions à faible teneur. L'emploi des résines échangeuses d'ions n'a pas été appliqué industriellement, jusqu'ici semble-t-il, dans le cas de la lixiviation alcaline. D'après les résultats que nous avons pu obtenir, nous pensons cependant que cet emploi peut être retenu.

- ( \*) Chef de la Section d'Etude des Traitements Chimiques de Minerais, Département de Chimie - C.E.A.
- ( \*\*) Ingénieurs à la Section d'Etude des Traitements Chimiques de Minerais, Département de Chimie - C.E.A.
- ( \*\*\*) Directeur du Centre d'Etude de l'Alumine à Gardanne, Société PECHINEY.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - CARLIER - Etudes statistiques sur le gisement du TEUFELSLOCH  
Gr. Etudes Géologiques - 17-18 Oct. 1957
- (2) - GRIMBERT A., CARLIER A. - Les schistes uranifères du versant  
Alsacien des Vosges moyennes. Le lambeau houiller du  
Schaentzel près de Saint-Hippolyte (Haut-Rhin).  
Bull. Serv. Carte Geol. d'Alsace et de Lorraine  
1957, 9, fasc. 2 - 45 p. - 3 planches.
- (3) - GEOFFROY, LAFFORGUE - Colloque Soc. Européenne d'Energie  
nucléaire - Madrid, 1957.
- (4) - Mme M. KREMER - Rapport intérieur CEA - 13/5/1954
- (5) - Mme M. KREMER - Rapport intérieur CEA - 1957
- (6) - GRINSTEAD, ELLIS, OLSON - Conf. Genève, 1955, P/522
- (7) - ABRAMS - ACCO-8 1951, 20 p.
- (8) - McGLONE - CRL/AE 86 - 1951
- (9) - SHAW - Communication personnelle
- (10) - FORWARD & HALPERN - Can. Min. & Metall. Bull., 1953, Oct., 645-8
- (11) - J. LE BRIS, P. MOURET, P. POTTIER - Brevet français n° 1.129.089  
20/6/55.

# Schema 2



### Schema 3

