

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

La chaux comme agent de concentration de l'uranium

par

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

et

R. GAUTIER
Service d'Études et de Pilotages Industriels Etablissements Kuhlmann

Rapport CEA n° **1021**

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

MOURET P., LE BRIS J., GAUTIER R., KREMER M.

Rapport CEA n° 1021

La chaux comme agent de concentration de l'uranium.

Sommaire. — Les raisons du choix du procédé en fonction des impératifs d'hygiène, sont exposées ainsi que le procédé qui consiste en une dissolution de l'uranium des minerais par lixiviation sulfurique, précipitation de l'uranium par la chaux et redissolution du concentré en présence d'ions nitriques, purification par le T. B. P. et obtention d'un concentré final de nitrate d'uranyle pur à 400 g/litre.

1958

18 pages

MOURET P., LE BRIS J., GAUTIER R., KREMER M.

Report CEA n° 1021

Lime, agent of uranium concentration.

Summary. — Choice of the process according to health requirements. Description of the process : dissolution of uranium by sulfuric leaching of ores, precipitation of uranium by lime, re-dissolution of the concentrate with nitric ions, purification by T. B. P. finally resulting in pure uranyl nitrate solution containing 400 g/litre.

1958

18 pages

LA CHAUX COMME AGENT DE CONCENTRATION DE L'URANIUM

CORRIGENDUM

1. Les noms d'auteurs doivent se lire de la façon suivante:

(1) (1) (1) (1)
P. MOURET , P. SUGIER , J. LE BRIS , M. KREMER

(2) (2) (2)
R. GAUTIER , A. GRAIRE , J. MORAND

(1) Commissariat à l'Energie Atomique
(2) Etablissements Kuhlmann
(France)

2. Supprimer les annotations du bas de la page 16.

- - - - -

LA CHAUX COMME AGENT DE CONCENTRATION DE L'URANIUM

=====

P. MOURET^(*), J. LE BRIS^(**), R. GAUTIER^(***), M. KREMER^(**)

Commissariat à l'Energie Atomique.

(France)

INTRODUCTION.

La présente communication a pour objet de décrire la mise au point d'une nouvelle méthode pour récupérer l'uranium des solutions obtenues par lixiviation à l'acide sulfurique de minerais classiques d'uranium à faible teneur (0,1 à 0,8%).

Dans les premières usines mises sur pied pour traiter de tels minerais, on a, dans de nombreux pays, recherché la préparation d'un concentré par des méthodes chimiques dérivées somme toute de celles du laboratoire : précipitation de composés peu solubles, uranates, hydroxyde, peroxyde ou phosphate et pyrophosphate uraneux. Ces méthodes se sont avérées délicates à mettre en oeuvre, d'un rendement moyen et d'un prix de revient élevé. Elles sont pratiquement abandonnées.

Elles ont été remplacées par deux procédés adaptés au traitement des solutions diluées : la concentration par échangeur d'ions et plus récemment l'extraction par solvant. Les résultats obtenus en ont fait des méthodes industrielles sûres qui ont pris un développement considérable.

Malgré cela, la voie chimique, reprise sur de nouvelles bases, peut encore constituer pour de nombreux minerais, une technique simple et concurrentielle sur le plan économique.

Origine et principe -

Pour atteindre ces résultats, il est indispensable de n'utiliser que des réactions simples, faciles à contrôler, employant des réactifs peu coûteux et un appareillage réduit.

L'ensemble des réactions doit permettre d'obtenir un rendement comparable à celui des procédés nouveaux et fournir un concentré aussi riche.

Dans le cas de l'emploi de résines ou de solvants, les solutions résiduelles privées de l'uranium contiennent encore toutes les impuretés, et en particulier l'acide.

Or, dans les régions à forte densité de population et pauvres en eaux, il a fallu, impérativement, mettre au point une épuration poussée des effluents afin d'effectuer des recyclages abondants et ne pas rejeter d'éléments nocifs dans les rivières.

La phase essentielle de cette opération consiste à neutraliser les effluents avec les réactifs les moins coûteux et les mieux adaptés tels que le calcaire et la chaux qui donnent des sulfates peu solubles.

Nous avons recherché si la consommation obligatoire de ces réactifs ne pouvait pas servir de base à la préparation directe du concentré en utilisant les principes suivants :

a) Neutralisation de la solution d'attaque du minerai pour précipiter l'uranium, sous la forme d'un préconcentré suffisamment riche en uranium tout en réalisant parallèlement l'épuration des eaux résiduelles.

b) Retraitement, au moyen d'une opération simple, du préconcentré pour obtenir une solution permettant la précipitation d'un uranate classique ou bien retraitement en milieu nitrique pour effectuer l'extraction finale au tributyl-phosphate en vue d'obtenir un produit de pureté nucléaire.

Ces deux principes ont servi de base aux recherches, ils ont conduit à adopter en premier lieu la neutralisation fractionnée de la solution d'attaque uranifère, par la chaux, qui aboutit à l'obtention d'un "préconcentré calcique" titrant de 10 à 20% d'uranium ; à adopter en second lieu le traitement de ce préconcentré soit en milieu alcalin soit en milieu acide pour obtenir un produit final de valeur marchande. Les essais effectués tant en laboratoire qu'en pilote ont montré que l'ensemble de ce procédé était réalisable.

I- OBTENTION DU PRECONCENTRE CALCIQUE.

Le préconcentré calcique est en réalité un mélange d'uranate de calcium, de sulfate de calcium et d'hydroxydes. Il est obtenu par neutralisation des solutions d'attaques par du calcaire et de la chaux.

Nous n'énumérons ici que les conditions générales de la lixiviation des minerais permettant d'aboutir aux solutions dont le traitement fait l'objet de cet exposé.

Les minerais expérimentés sont des minerais classiques à

gangue siliceuse contenant de 0,1 à 0,8% d'uranium à l'état de Pechblende, d'Autunite et de Chalcocite en présence de pyrite, marcassite, covelline, Chalcosine et calcites riches en fer et en manganèse.

Ils sont traités par 15 à 50 kg d'acide sulfurique par tonne de minerai en présence de 1 à 3 kg de chlorate de sodium comme oxydant et à une température comprise entre 20 et 60°C pendant trois heures environ.

Les solutions d'attaque sont séparées des stériles insolubles par décantation, ce qui fournit trois à quatre mètres cubes de solution par tonne de minerai, ou par filtration donnant de 1 à 1,5 m³ de solution par tonne.

A titre d'exemple, nous indiquons la composition de trois solutions obtenues dans trois cas différents (Tableau I).

A- Précipitation directe.

La précipitation directe par la chaux du préconcentré calcique à partir de ces solutions, bien que très simple du point de vue industriel, ne peut être utilisée avantageusement que lorsque la quantité d'acide sulfurique utilisée au cours de l'attaque des minerais est faible, soit que l'espèce minéralogique uranifère se dissolvent facilement et exige peu d'acide, soit que le recyclage des solutions permette d'en diminuer la consommation.

En effet, les impuretés que contient le préconcentré sont constituées par des hydroxydes de fer et d'aluminium et surtout du sulfate de calcium dont le pourcentage est fonction de la quantité d'acide consommée au cours de l'attaque du minerai. Il en découle que le taux d'uranium du préconcentré est d'autant plus élevé que la quantité d'acide est plus faible.

A titre d'exemple, nous donnons la composition de préconcentrés obtenus par précipitation directe à partir de solutions provenant de l'attaque de différents minerais (Tableau II).

- TABLEAU I -

"COMPOSITION DE LIQUEURS D'ATTAQUE"

Conditions d'attaque kg de SO ₄ H ₂ / tonne de minéral	Mode de Séparation	U	SO ₄	SiO ₂	P ₂ O ₅	F ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cu	Mn	CaO
35	Filtration	1,77	25,45	0,40	0,25	tr.	6,45	1,95	0,12	0,15	1,25
30	Décantation	0,37	7,10	0,18	0,09	tr.	1,20	0,55	0,04	0,05	1,00
15	Décantation	0,35	4,10	7,10	0,08	tr.	1,00	0,75	0,04	0,05	0,85

- TABLEAU II -

"COMPOSITION DE PRECIPITES DIRECTS"

Minerai :	SO ₄ H ₂ : kg/T :	Humidité : du gâteau : % :	Perte : au feu (%) :	Eléments sur sec (%)									
				U :	SO ₄ :	SiO ₂ :	P ₂ O ₅ :	CO ₂ :	CaO :	Fe ₂ O ₃ :	Al ₂ O ₃ :	SO ₄ :	Ca ₂ H ₂ O :
I :	35 :	65 :	15,5 :	3,5 :	34 :	2,30 :	0,8 :	2,15 :	23,4 :	23,3 :	7 :	60 :	
II :	35 :	67 :	7,9 :	4,8 :	35 :	2,70 :	1 :	22,2 :	12,1 :	13,3 :	61 :		
III :	15 :	83 :	20 :	5,6 :	35,3 :	2,10 :	0,24 :	0,70 :	16,6 :	15 :	11 :	45 :	

MINERAI DU FOREZ :

- I - à 0,14% d'uranium
- II - à 0,20% d'uranium
- III - à 0,11% d'uranium.

B- Précipitation fractionnée.

Comme il n'est pas toujours possible de diminuer la quantité d'acide pour effectuer la lixiviation des minerais si l'on veut dissoudre la totalité de l'uranium, nous avons préféré, dans le but d'enrichir le précipité, effectuer une précipitation fractionnée en deux stades.

Dans une première neutralisation partielle limitée aux environs du pH 2,7 on cherche à éliminer le maximum d'impuretés constituées par du sulfate de calcium, du phosphate de fer, et une partie du fer restant sous forme d'hydroxyde tout en évitant la précipitation de l'uranium.

Un risque proviendrait de ce que le phosphate d'uranyle précipite en milieu plus acide que l'uranate, ainsi que le montre la figure I. Dans le cas de minerais contenant des phosphates il pourrait y avoir de ce fait une perte en uranium en opérant comme ci-dessus. Généralement il y a cependant assez de fer trivalent en solution pour complexer les ions PO_4^{--} et libérer l'uranium. S'il n'en était pas ainsi, il suffirait d'en ajouter suffisamment.

Après filtration du premier précipité, la solution ainsi épurée possède un rapport uranium/éléments précipitables, beaucoup plus favorable.

Les essais ont confirmé ce point de vue. Le Tableau III donne la composition de deux précipités et des solutions épurées correspondantes au premier stade de la neutralisation.

Le Tableau IV donne, à titre d'exemple, la composition de divers préconcentrés enrichis obtenus en un deuxième stade par neutralisation de la solution à pH 6,5-7 après filtration du précipité primaire.

Les teneurs en uranium assez variables, proviennent de la nature différente des minerais, des conditions d'attaque et de la conduite de la neutralisation primaire.

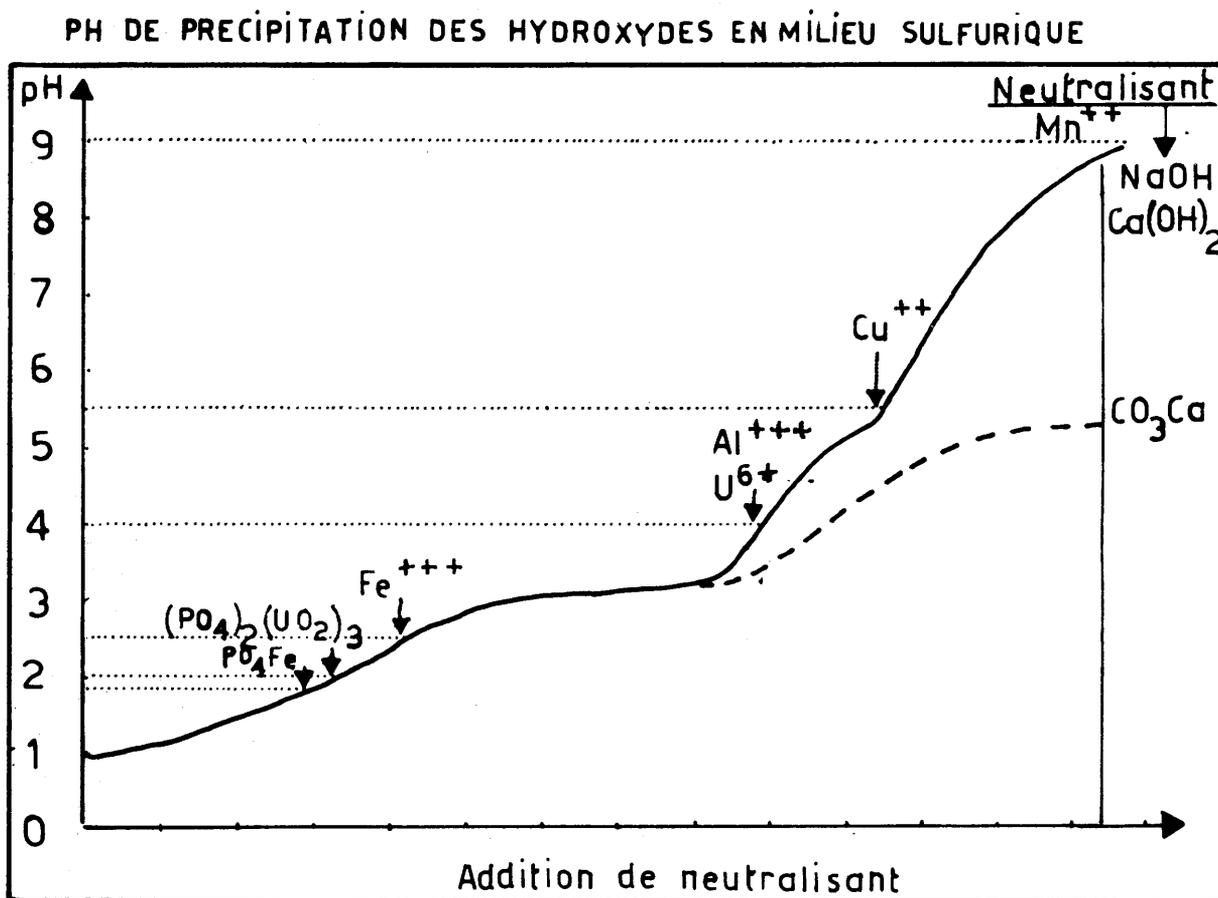


FIGURE - 1

TABLEAU III -

"COMPOSITION DES FILTRATS ET PRECIPITES DU PREMIER STADE
DE NEUTRALISATION"

		Analyse sur produit sec ou solution									
		U	SO ₄	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn	Cu	
	Solution g/l:	0,39	4,60	0,04	0,04	1,20	0,35	0,20	0,05	0,06	
I	Précipité	0,02	45,8	1,00	1,35	23,30	25,30	0,80	tr.	tr.	
	sur sec %										
	Solution g/l:	1,70	10,70	0,60		1,00	1,43	1,20	0,15	0,20	
II	Précipité	0,01	44,5	1,15	0,51	25,80	18,60	0,65	tr.	tr.	
	sur sec %										

I - Liqueur d'attaque du minerai séparée par décantation et neutralisée à pH 2,7 -
Humidité du précipité essoré : 65% H₂O.

II - Liqueur d'attaque du minerai séparée par filtration et neutralisée à pH 2,7 -
Humidité du précipité essoré : 68% H₂O.

TABLEAU IV -

"COMPOSITION DES PRECONCENTRES CALCIQUES ENRICHIS"

Liqueurs	Humidité sur gâteau essoré %	Perte au feu % sur sec	Analyse sur sec %									
			U	SO ₄	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Mn	Cu	CO ₂
I	68 %	11,15	10,0	39,5	1,65	17,50	17,50	23,10	1,00			
II	65 %	18,45	9,8	28,4	5,80	11,4	7,0	19,10	0,26	1,00	0,90	1,75
III	77 %	20,8	20,2	22,1	8,1	6,90	6,0	16,9		1,80	1,45	0,90
IV	73 %	20,5	12,5	36,0	4,45	5,0	4,45	19,65	0,20	0,4	1,00	
V	72 %	22,2	13,6		5,3	5,55	4,45			0,45		0,60

I, II, III : à partir de liqueurs séparées par décantation.

IV, V : à partir de liqueurs séparées par filtration.

REALISATION INDUSTRIELLE.

Problèmes de rendement -

1) Perte en uranium dans le précipité primaire -

La teneur moyenne en uranium des précipités primaires séchés est de 100 ppm (60 à 130 ppm) elle atteint parfois 200 ppm.

Pour un minerai à 1°/oo attaqué par 40 kg d'acide par tonne, lorsque la séparation est effectuée par décantation on obtient une solution à 250 ng/l d'uranium dans laquelle le précipité primaire représente 10 à 12 g de solide par litre ce qui correspond à une perte moyenne d'environ 0,4% ; lorsque la séparation est effectuée par filtration, on obtient une solution à 666 ng/l en uranium qui contient de 25 à 30 g de solide sec par litre ce qui correspond à une perte en uranium identique.

Exceptionnellement, les pertes peuvent atteindre 0,8 à 1%. Dans le cas de minerais de 1,5 à 1,8°/oo d'uranium, elles situent aux environs de 0,2%.

2) Perte en uranium dans le filtrat du préconcentré calcique secondaire -

Nous avons noté au cours de la neutralisation de quelques solutions, leurs teneurs résiduelles en uranium en fonction du pH. (Tableau V).

TABLEAU V -

"TENEURS EN URANIUM DES FILTRATS DU PRECONCENTRE CALCIQUE EN FONCTION DU pH"

Uranium exprimé en ng/l -

I		II		III		IV		V	
pH	U	pH	U	pH	U	pH	U	pH	U
4,3	103	5,6	73,5	4,2	222	5,45	101,4	6,2	2,3
6,2	1,3	6,2	5,8	5,2	17	6,6	0,37	6,6	0,4
6,7	1,4	6,7	1,7	6,05	0,36			7,0	0,5
7,45	2,1	6,8	1,7	6,8	0,10				
7,50	3,2	7,1	1,9						

I et II : à partir de liqueurs d'attaque séparées par Décantation.

III, IV, V : à partir de liqueurs d'attaque séparées par Filtration.

Les rendements de précipitation de l'uranium atteignent et dépassent 99%, en particulier dans le cas de solutions d'attaque séparées par filtration, donc plus riches en uranium.

Consommation de réactif -

La quantité de chaux nécessaire pour la neutralisation correspond à 0,800 kg de chaux par kg d'acide.

La consommation de réactif est directement liée à la quantité d'acide sulfurique utilisée à l'attaque du minerai.

La première neutralisation peut être effectuée avec du calcaire au lieu de la chaux, ce qui est plus économique ; par contre, le calcaire ne peut être utilisé pour la deuxième précipitation, les pertes en uranium dans les filtrats seraient trop importantes du fait qu'une partie de l'uranium serait complexée par le CO_2 .

Problèmes techniques -

La réalisation pratique ne pose pas de problèmes difficiles à résoudre.

Dans le premier stade, la neutralisation, la filtration et le lavage du précipité primaire représentent des opérations simples.

L'addition de chaux ou de carbonate de calcium doit être réglée selon la quantité d'acide mise en oeuvre à l'attaque du minerai.

Cette neutralisation est facilitée par un contrôle permanent du pH.

Avant la filtration on peut épaissir le solide par décantation. Celle-ci est accélérée par l'action de flocculants synthétiques tels le Separan à la dose de 1 à 2 mg/l. On épaissit de 50 à 100 g de solide par litre suivant la teneur du précipité en sulfate de chaux. La filtration s'effectue bien sur filtre rotatif, le sulfate de chaux favorisant l'essorage et le lavage du gâteau.

On peut effectuer la première neutralisation directement en présence de la pulpe d'attaque lorsque la séparation solide/liquide est réalisée par filtration.

Cette opération ne gêne en rien la filtration et n'entraîne pas de perte supplémentaire en uranium.

Dans le cas de séparation du résidu d'attaque par décantation, cette opération devient généralement impossible par suite de l'élévation du pH qui crée un milieu peu favorable.

II- TRAITEMENT DU PRECONCENTRE CALCIQUE.

La récupération de l'uranium à partir du gâteau calcique peut être effectuée de différentes manières aboutissant à un produit final tel que l'uranate de sodium ou le nitrate d'uranyle pur.

On trouvera ci-après les résultats des essais que nous avons effectués selon plusieurs possibilités.

A- Dissolution alcaline de l'uranium du préconcentré par une solution de CO_3Na_2 .

La redissolution de l'uranium par attaque du gâteau calcaïque dans une solution de CO_3Na_2 est sélective ; elle est utilisée industriellement à l'Usine de Gueugnon qui traite des minerais dont la teneur en uranium atteint 0,8%. La dissolution de l'uranium s'effectue en attaquant à 70-80°C le gâteau calcaïque par une solution de carbonate de sodium.

Après filtration, la solution d'uranyl-carbonate de sodium est décomplexée par addition de soude caustique pour précipiter l'uranate de sodium. Le filtrat qui contient du sulfate de sodium, du carbonate de calcium et de la soude caustique est ensuite traité par la chaux pour récupérer le sodium qui est alors recyclé.

La réaction $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Na}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{Ca}$ entraînant une consommation élevée de réactif, ce procédé ne peut être utilisé économiquement que pour traiter des préconcentrés à haute teneur en uranium.

Par contre, cette redissolution pourrait être appliquée pour extraire l'uranium d'un préconcentré obtenu par précipitation à la magnésie plutôt qu'à la chaux (1).

B- Dissolution acide de l'uranium du préconcentré.

1°) Lixiviation par l'acide sulfurique à acidité constante -

Dans le but d'obtenir des solutions aussi pures que possible, nous avons examiné quelles étaient les meilleures conditions pour attaquer le préconcentré pour en extraire l'uranium avec le minimum d'impuretés.

En attaquant par l'acide sulfurique l'un des préconcentrés du Tableau V, on obtient la réaction suivante :

- à pH 2,8-3,0 : dissolution sélective du manganèse non oxydé, du cuivre, de l'aluminium et de l'uranium.

L'insoluble est constitué par du sulfate de calcium, du fer et de la silice, mais il contient encore 5 à 6% de l'uranium. Il se filtre et se lave facilement. Les solutions sont jaunes.

- à pH 1,0 : dissolution progressive du fer, du manganèse oxydé, de l'uranium et de la silice ; il se forme des colloïdes qui gênent la filtration. Les solutions sont brunes.

En milieu plus acide, le résidu est uniquement constitué par du sulfate de calcium blanc. Tous les éléments, y compris la silice, sont dissous. La filtration et le lavage de l'insoluble sont faciles. Les solutions sont brunes.

Ce dernier mode d'attaque demande une assez grande quantité d'acide sulfurique (ordre de grandeur pour se fixer les idées : 200 kg/tonne de préconcentré sec). De ce fait, il ne semble économiquement intéressant que pour des préconcentrés dont la teneur en uranium est supérieure à 20%.

Les impuretés dissoutes étant importantes, il n'est pas possible de précipiter directement l'uranium de la solution d'attaque. Aussi, une complexion par une solution de carbonate de sodium permet de précipiter les hydroxydes et d'obtenir, après filtration, une solution d'uranyl-carbonate de sodium. L'uranate de sodium est ensuite précipité par la soude caustique, il contient 65% d'uranium. L'ensemble de ces traitements conduit à un rendement égal ou supérieur à 99%.

2°) Lixiviation par l'acide nitrique -

Dans le but d'obtenir des solutions permettant la purification par le tributyl-phosphate, nous avons effectué des attaques du préconcentré par l'acide nitrique dans les mêmes conditions qu'en milieu sulfurique.

A titre d'exemple, nous donnons les différentes concentrations en uranium et en impuretés des solutions d'attaques nitriques suivant l'acidité mise en jeu. (Tableau VI).

Tableau VI -

"COMPOSITION DES LIQUEURS D'ATTAQUE D'UN PRECONCENTRE A 20% D'URANIUM, SUIVANT LE pH"

pH	: 2,8-3,0 :	2,0	: 0,9	: 0,4	:
Eléments solubles. (g/l):	:	:	:	:	:
U	: 17,0	: 20,6	: 19,7	: 20,2	:
SiO ₂	: 0,1	: 5,2	: 6,75	: 8,3	:
Fe ₂ O ₃	:)	: 0,9	: 19,25	:)	:
Al ₂ O ₃	:)	: 2,75	: 6,50	: 6,80	:)
P ₂ O ₅	: néant	: néant	: 1,8	: 1,9	:

Ce traitement ne peut être utilisé, en effet, lorsque l'attaque du préconcentré est effectuée à faible acidité. La silice se dissout très peu, mais l'uranium n'est pas totalement solubilisé, et lorsque l'attaque est effectuée à forte acidité la totalité de l'uranium est dissoute, mais également une grande quantité de silice qui provoque des gels très importants au cours de la purification par le tributyl-phosphate.

C- Deshydratation ou calcination du préconcentré avant l'attaque acide.

On a vu que dans le cas d'attaque acide du préconcentré brut, à faible acidité, non seulement le rendement de solubilisation de l'uranium n'était pas total, mais en plus la filtration était difficile du fait de la solubilisation partielle de la silice, et que dans le cas d'une attaque à forte acidité bien que la filtration soit

facile et que tout l'uranium soit dissous, la quantité de silice dissoute était trop importante.

Pour éviter ces inconvénients, plusieurs procédés ont été envisagés :

1°) En premier lieu, l'élimination de l'eau du gâteau par simple séchage à 110°C n'a pas donné de résultats satisfaisants.

2°) Une calcination à 500-600°C du préconcentré permet de transformer les hydrates en oxydes insolubles ; la filtration est alors excellente, cependant lorsque le préconcentré contient un excès de chaux ou de carbonate de chaux, la silice n'est pas insolubilisée et l'uranium se transforme en partie en U_3O_8 difficile à redissoudre par un acide très dilué.

A titre d'exemple, une solution provenant de l'attaque sulfurique d'un préconcentré calcique calciné à 600°C ne contenait que 93% de l'uranium et avait la composition suivante :

pH	: 0,85
SO ₄	: 81,6 g/l
SiO ₂	: 5,95 g/l
Fe ₂ O ₃	: 4,45 g/l
Al ₂ O ₃	: 8,20 g/l
U	: 12,40 g/l

(On remarque que la quantité de silice, de fer et d'alumine est considérable).

Par contre, une attaque par l'acide nitrique 2N du préconcentré calciné à 600°C permet d'extraire totalement l'uranium, cependant la quantité de silice dissoute peut gêner considérablement la purification ultérieure par le tributyl-phosphate en provoquant des gels importants.

D- Deshydratation ou calcination du préconcentré en présence de réactifs.

Devant les difficultés rencontrées au cours des attaques acides après calcination, nous avons essayé l'incorporation préalable de réactifs tels que :

- l'acide sulfurique,
- le sulfate ferreux hydraté (résidu industriel),
- le sulfate ferrique chargé d'oxyde obtenu par la calcination modérée du précédent.

La présence de ces réactifs change totalement les propriétés du préconcentré.

En effet, dès que la quantité de ces produits est suffisante pour détruire l'excès de carbonate de calcium ou de chaux, la silice s'insolubilise par simple deshydratation à 150°C. Malgré ce résultat la dissolution de l'uranium exige une quantité d'acide complémentaire qui forme encore des précipités colloïdaux infiltrables

si la calcination n'atteint pas 500°C.

Au contraire, en augmentant progressivement la dose de réactif pour avoir une réaction totale avec le manganèse, le cuivre, l'uranium, l'aluminium et une partie du fer, on obtient dès 150°C un résidu où ces éléments sont solubles dans l'eau. La filtrabilité demeure parfaite dans tous les cas.

Pour l'acide sulfurique, le taux de dissolution, par l'eau, de l'uranium atteint 98% environ et la reprise globale exige un accroissement sensible de l'acidité.

Dans le cas de grillage en présence de sulfate ferreux, les rendements sont du même ordre, il est nécessaire de calciner au-delà de 350°C pour éviter la présence de sulfate ferreux résiduaire dans les solutions.

Par contre, une calcination à 200°C du préconcentré en présence de sulfate ferrique obtenu par calcination modérée du sulfate ferreux, permet d'extraire l'uranium par simple lessivage à l'eau avec un rendement de 99,5%.

TABLEAU VII -

" CARACTERISTIQUES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE REPRISE D'UN
PRECONCENTRE RICHE CALCINE EN PRESENCE DE REACTIFS "

Designation des solutions:	A	B	C
pH	2,20	3,15	2,30
Composition (g/l)			
SiO ₂	0,35	0,43	0,40
Fe ₂ O ₃	1,35	2,40	6,80
Al ₂ O ₃	7,45	12,50	6,35
CaO	1,70	1,60	1,40
Mn	2,45	2,25	
Cu	2,10	1,85	
U	28,9	32,5	31,2
Rendement d'extraction %	98,2	99,1	99,6

A- Séchage de 1 kg de précipité brut à 80% d'humidité et 20% d'uranium sur sec, avec 200 g de sulfate ferreux hydraté.

Calcination 1 heure à 430°C.

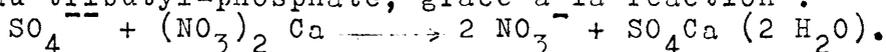
Reprise par 1 300 cm³ d'eau pure.

- B- Séchage de 1 kg du précipité précédent avec 68 g d'acide sulfurique.
Calcination 1 heure à 430°C.
Reprise par 1 300 cm³ d'eau pure.
- C- Séchage de 1 kg du précipité précédent avec 300 g de sulfate ferreux préalablement calciné à 400°C.
Température de recalcination 130°C.
Reprise par 1 300 cm³ d'eau pure.

Renise en solution de l'uranium en milieu acide nitrique -

Dans le but d'obtenir une solution de nitrate d'uranyle permettant la purification par le tributyl-phosphate, nous avons essayé l'attaque et la calcination du gâteau calcique en présence d'ions NO₃⁻ plutôt que SO₄⁻ mais la décomposition des nitrates s'effectuant à une température relativement basse, nous avons abandonné cette voie.

Par contre, la dissolution de l'uranium par une solution de nitrate de calcium suivie d'une acidification par l'acide nitrique à partir d'un préconcentré préalablement calciné en présence de sulfate ferrique permet non seulement d'extraire tout l'uranium mais encore d'éliminer une grande partie des ions SO₄⁻ qui gênent l'extraction au tributyl-phosphate, grâce à la réaction :



Le nitrate de calcium obtenu en neutralisant par le calcaire les effluents nitriques exempts d'uranium après extraction par le tributyl-phosphate est recyclé après filtration à la dissolution suivante.

TABLEAU VIII -

"SOLUTION AQUEUSE DE REPRISE D'UN PRECONCENTRE RICHE
CALCINE EN PRESENCE DE SULFATE FERRIQUE AVEC RECYCLAGE
DE NITRATE DE CHAUX"

Composition en g/l.						
U	NO ₃ H	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ H ₂	CaO
48,0	110,2	0,45	1,8	3,2	9,7	32,4

La réalisation industrielle de ce dernier procédé ne présente pas de difficultés particulières.

Le préconcentré calcique brut est mélangé avec le réactif approprié en quantité convenable. On sèche l'ensemble à une température comprise entre 100 et 400°C puis on lessive les préconcentrés par une solution aqueuse de nitrate de chaux provenant d'un recyclage. L'opération est rapide vers 50-60°C en milieu bien agité.

L'insoluble est filtré puis lavé sur filtre rotatif. Les filtrats sont partiellement recyclés pour les enrichir en uranium et après acidification convenable par l'acide nitrique, purifiés par le tributyl-phosphate. Les solutions résiduelles sont neutralisées par le calcaire, et l'insoluble, composé d'hydrates de fer, d'alumine, de cuivre et de manganèse, est filtré puis lavé. La solution épurée est recyclée au lessivage des résidus. La première filtration du résidu et le lavage sont très faciles.

La seconde qui concerne les hydrates est plus difficile. On a intérêt à y mettre un excès de carbonate de calcium comme agent filtrant. Le lavage total n'est pas indispensable.

Le schéma joint représente la réalisation du cycle de fabrication.

CONCLUSIONS.

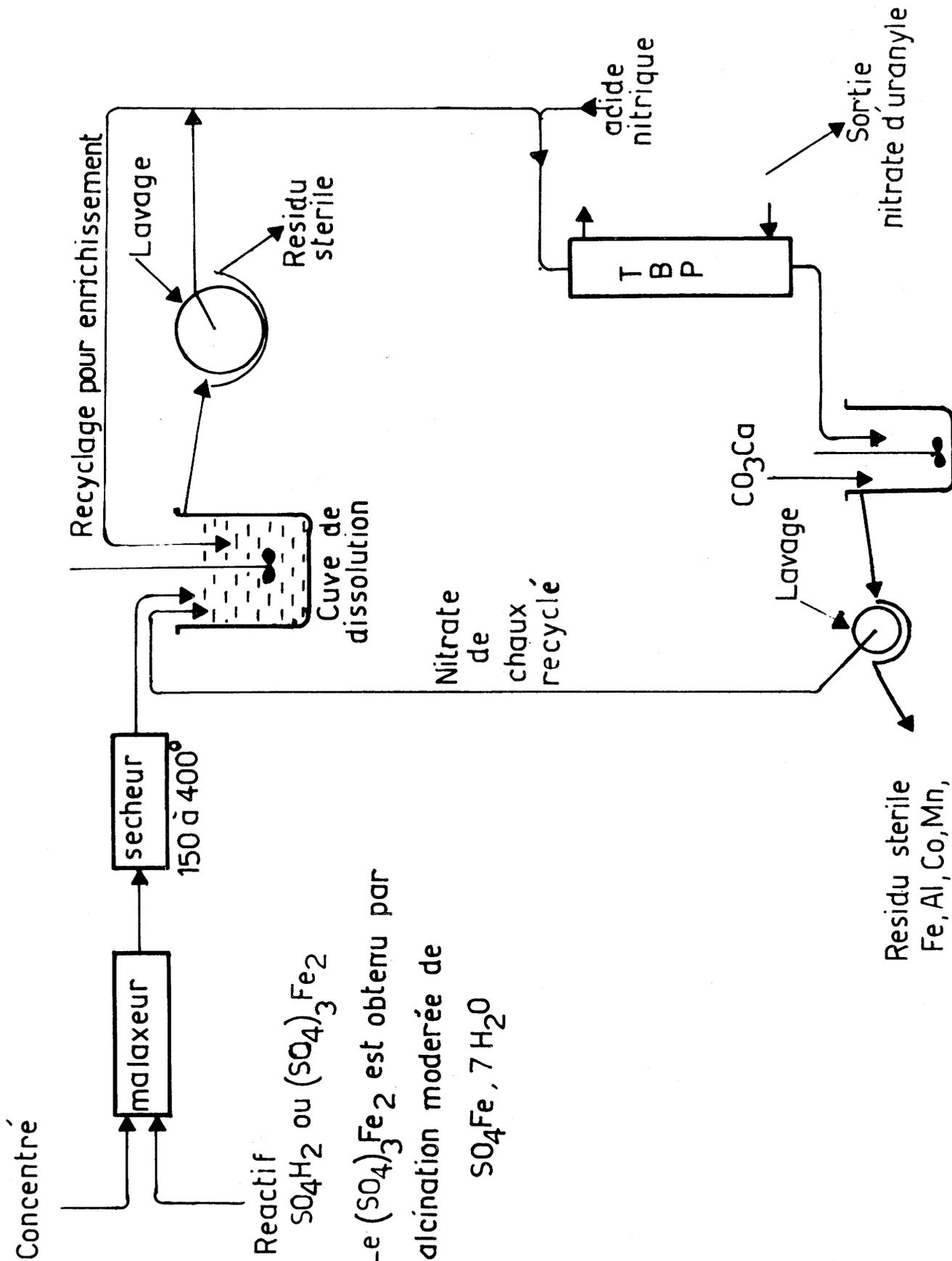
Nous avons recherché et mis au point avec succès une méthode de préparation entièrement chimique de l'uranium à partir de minerais pauvres.

Elle n'utilise que des réactifs peu coûteux, les réactions sont simples et l'appareillage est un matériel classique de l'industrie chimique minérale.

Les préconcentrés obtenus avec le même rendement que par les autres méthodes ont la même richesse et peuvent être purifiés d'une façon plus économique.

- (*) 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.
- (***) Ingénieur Chef du Service d'Etudes et de Pilotages Industriels, La Madeleine - Etablissements Kuhlmann.

SCHÉMA DE L'ATTAQUE ACIDE CONTRÔLÉE DU CONCENTRÉ CALCIQUE



BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Enrichissement Chimique des Concentrés Uranifères à Faible
Teneur.
MARRECS FERREIRA P.

XXIXe Congrès International de Chimie Industrielle,
PARIS, Novembre 1956.
