

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**ETUDE DES TRAITEMENTS DE MINERAIS
D'URANIUM PAR VOIE SECHE**

par

H. GUILLET

Rapport CEA No **1085**

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

GUILLET H.

Rapport CEA n° 1085

Etude des traitements de minerais d'uranium par voie sèche.

Sommaire. - Il s'agit d'une description de fluoration directe de préconcentrés de minerais d'uranium en vue d'obtention d'hexafluorure. Après attaque sulfurique normale du minerai, afin d'éliminer la silice, l'uranium est précipité par un lait de chaux pour obtenir : ou uranate de chaux impur de titre moyen, ou uranium de la dizaine du pourcentage. Ce concentré séché en atmosphère inerte est soumis à un courant de fluor élémentaire. L'hexafluorure d'uranium formé est condensé à la sortie du réacteur et peut être utilisé soit après réduction en tétrafluorure par l'élaboration d'uranium métal, soit comme produit de base dans le cadre d'une usine de diffusion.

1959

11 pages

GUILLET H.

Report CEA n° 1085

Study of the dry way processing of uranium ores.

Summary. - A description is given of direct fluorination of pre-concentrated uranium ores, in order to obtain the hexafluoride. After normal sulphuric acid treatment of the ore to eliminate silica, the uranium is precipitated by a load of lime to obtain : either impure calcium uranate of medium grade, or containing around 10 % of uranium. This concentrate is dried in an inert atmosphere and then treated with a current of elementary fluorine. The uranium hexafluoride formed is condensed at the outlet of the reaction vessel and may be used either for reduction to tetrafluoride and the subsequent manufacture of uranium metal, or as the initial product in a diffusion plant.

1959

11 pages

- Rapport C.E.A. n° 1085 -

Département de Chimie
Section d'Etude des Traitements
Chimiques des Minerais Pauvres

ETUDE DES TRAITEMENTS DE MINERAIS D'URANIUM

PAR VOIE SECHE

par

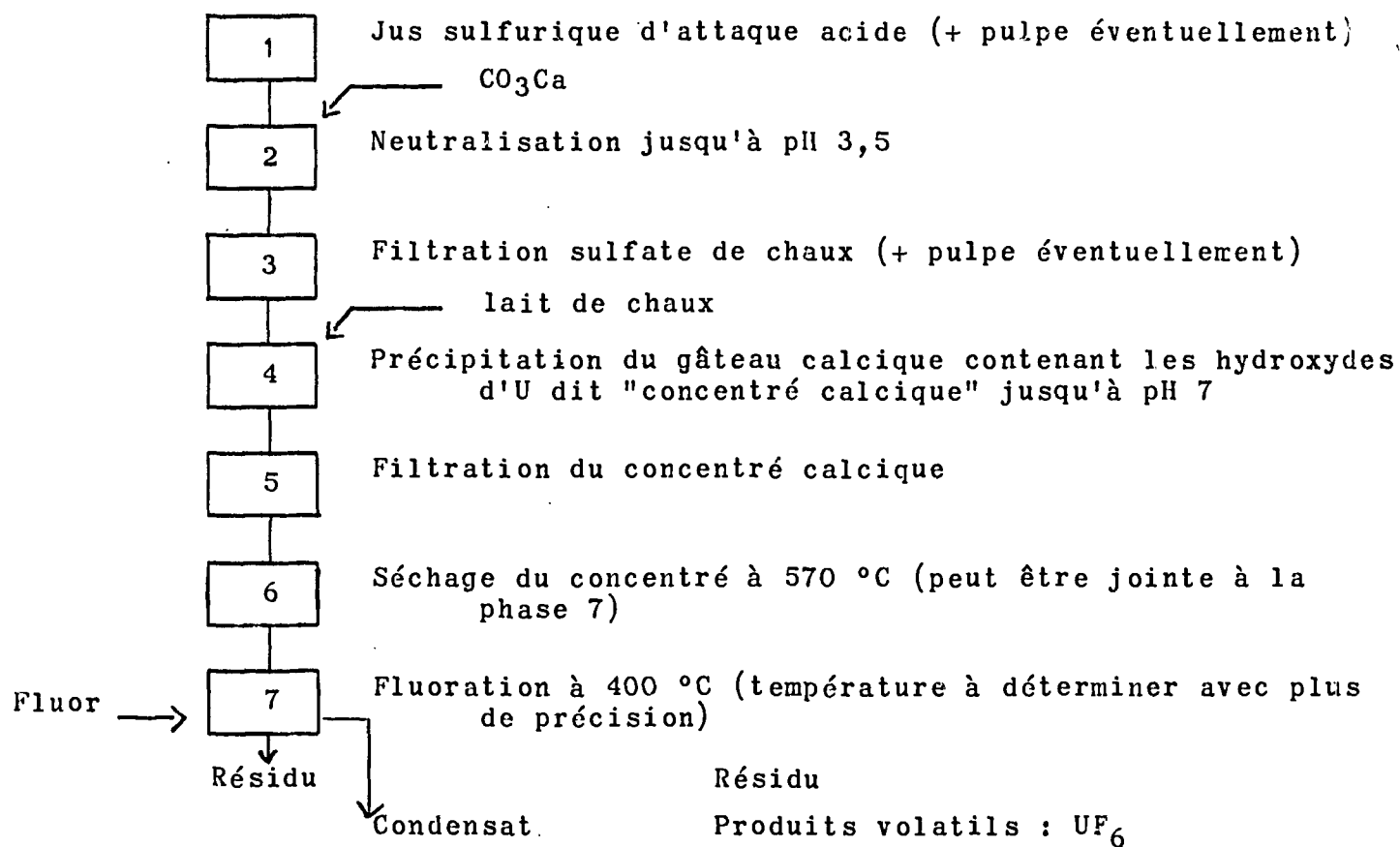
H. GUILLET

- Février 1959 -

**ETUDE DES TRAITEMENTS DE MINERAIS D'URANIUM
PAR VOIE SECHE**

TRAITEMENT PAR VOIE SECHE - CONDENSE

1) Flowsheet du procédé



2) Résultats des essais d'orientation

- Précipitations et filtrations excellentes non étudiées en détail.
- Rendement d'extraction de l'opération 7 : au moins 96 pour cent.
- Récupéré réellement sous forme de condensat 92 pour cent de l'uranium mis en jeu.

- Pureté chimique de l'uranium extrait : 1 pour mille Si, 500 ppm Sn B Zn, 100 ppm As V Na, 50 ppm Fe, etc... Ces impuretés proviennent très vraisemblablement du matériel en pyrex employé et des réactifs utilisés.

- Pureté physique : Analyse plus délicate : de 50 à 80 pour cent UF_6 . Le reste vraisemblablement UO_2F_2 .

- Consommation fluor : de l'ordre de 4 fois le poids d'uranium, soit pour la phase 7 de 2 000 à 3 000 francs le kilogramme d'uranium.

3) Conclusions

- Intérêt de poursuivre l'étude aux fins d'obtention d' UF_6 en vue d'une usine à diffusion.

- Eventualité, une fois mise au point la réduction $UF_6 \longrightarrow UF_4$, d'utiliser ce procédé concurremment avec les procédés de concentration classiques.

- Prix de revient : semble entrer dans la marge de prix dont on peut disposer.

NOTE SUR L'ETUDE DES TRAITEMENTS DE MINERAIS D'URANIUM

PAR VOIE SECHE

INTRODUCTION

Des études sur l'extraction directe d'uranium à partir de minerai ont été entreprises depuis un an. Il s'agissait en utilisant soit du fluor, soit du chlore gazeux, soit les deux, d'éliminer les composés volatils de l'uranium.

Après mises au point technologiques de laboratoire, les essais ont tout d'abord consisté à faire réagir du chlore et (ou) du fluor sur de la pechblende directement. On peut résumer succinctement les résultats négatifs de ces essais :

1) Chloration directe d'un minerai en présence d'un réducteur :

Ces essais étaient réalisés en vue d'une fluoration ultérieure des chlorures. Le tétrachlorure d'uranium ne commence à se sublimer de façon appréciable qu'à partir de 500 °C. La quasi-totalité du fer distille alors sous forme de chlorure ferrique.

2) Fluoration directe d'un minerai :

L'hexafluorure d'uranium, mélangé à du fluorure d'uranyle, se sublime très bien à des températures comprises entre 270 et 500 °C, mais une forte proportion de silice est attaquée et se transforme en tétrafluorure de silicium volatil.

3) Fluoration de courte durée à basse température (inférieure à 250 °C) suivie d'une chloration à haute température. Il s'agissait de convertir partiellement le fer du minerai en fluorure qui ne réagirait pas ultérieurement avec le chlore, en éliminant le moins possible de silice. C'eût été une pseudo-passivation du fer. Effectivement le fer est moins attaqué par le chlore, mais la consommation de silice reste prohibitive et l'uranium lui-même est moins bien attaqué par le chlore.

Tous les minerais contenant de la silice ou des silicates et du fer sous différentes formes, un procédé ne comportant qu'une attaque par voie sèche semble difficile à mettre au point.

Par contre, l'élimination de la silice par attaque acide ordinaire suivie d'une fluoration permet d'espérer des résultats positifs. Le procédé que nous étudions actuellement fait l'objet de cette note d'exposition.

I. DESCRIPTION DU PROCEDE

Les conditions d'attaque sulfurique étant bien connues, nous ne décrivons le procédé qu'à partir des jus forts acides.

La liqueur sulfurique de départ titrant entre 250 mg et 6 g d'uranium au litre (environ) subit une double neutralisation et précipitation suivant le schéma ci-après :

1° Neutralisation du "jus fort" par du carbonate de calcium jusqu'à pH 3,5 :

Le but principal de cette opération est d'éliminer la presque totalité du fer, l'uranium restant en solution. De plus, le sulfate de calcium précipité peut être considéré comme un excellent agent de filtration. Ce qui conduit à penser qu'une telle neutralisation pourrait être réalisée en présence de la pulpe, ce qui éliminerait un stade de filtration. Ce point est à étudier ultérieurement.

2° Précipitation de l'uranium par de la chaux qu'il est préférable d'ajouter sous forme de lait de chaux. Cette opération est conduite jusqu'à pH 7 afin de précipiter la totalité de l'uranium.

Ces deux limites de pH ne sont données que comme indication. Une étude plus détaillée sur différentes liqueurs permettra de mieux les préciser. On peut cependant les considérer comme exactes à ± 1 unité pH.

Après la précipitation du gâteau calcique contenant l'uranium que l'on appellera dans la suite "concentré calcique", vient sa filtration. L'on se trouve en présence d'un "concentré calcique" impur, titrant jusqu'à 10 pour cent d'uranium environ (ce titre dépend évidemment des solutions sulfuriques de départ) et contenant très peu de fer, du manganèse (si l'attaque sulfurique a comporté une oxydation par la pyrolusite), éventuellement du cuivre et quelques autres hydroxydes métalliques suivant le type de minerai attaqué.

Le concentré calcique filtré doit être séché le plus complètement possible afin d'éliminer tout risque de production de HF durant la fluoration. Si l'on veut déshydrater complètement l'oxyde de calcium, il faut porter la température à 547/580 °C (suivant les auteurs, tension de vapeur H₂O de Ca (OH)₂ à ces températures, 760 mm). On peut admettre cette dessiccation à une température de 570 °C. Il y a lieu de remarquer que cette dessiccation peut avoir lieu soit dans un four spécialement construit, soit dans l'appareil même où se fera la fluoration, sous courant d'un gaz inerte (nous avons utilisé l'azote). Cette phase indispensable de dessiccation pourrait permettre de mettre le gâteau calcique sous forme de granulés (genre clinkers de ciment) qui pourraient servir au chargement du four

à fluoration, ou même à une fluidation. Il s'agit là d'éventualités technologiques à étudier.

Une fois le concentré calcique desséché, vient la phase de fluoration proprement dite. Elle consiste à faire réagir du fluor sur le concentré à une température de l'ordre de 400 °C (des essais systématiques permettront de déterminer les meilleures conditions opératoires). Le fluor semble réagir préférentiellement sur les oxydes d'uranium pour donner un composé volatil qui se condense facilement en sortie de réacteur. Ce composé volatil est un mélange d'hexafluorure d'uranium et de fluorure d'uranyle.

Ce procédé devrait permettre l'extraction directe d'un hexafluorure assez pur en vue de son utilisation dans l'usine de diffusion. Mais il n'est pas exclu que par réduction de l'hexafluorure obtenu en tétrafluorure, ce procédé permette de remplacer concurrentiellement les procédés classiques de traitement de l'uranium naturel.

II. RESULTATS OBTENUS

A. Préparation de l'uranate de chaux

1) Liqueur sulfurique de départ

Jus fort des "Bois Noirs" envoyé par l'usine de Gueugnon sur demande DC/M/7/2 du 27 septembre 1956 (3 bonbonnes de 30 litres).

Ces jus forts ont été puisés vraisemblablement durant le mois d'octobre où la marche de l'usine a été la suivante :

Attaque : par tonne de minerai sec :

SO ₄ H ₂	68 kg
MnO ₂	19 kg
Sulfate	
ferrique..	3,4 kg
<u>Jus fort</u>	
minerai sec =	1,06

2,740 tonnes de minerai sec pour 17,405 kg d'uranium.
Les jus forts reçus, riches en manganèse, titrent environ : 3,4 g/l d'U.

2) Première précipitation

Nous sommes partis de 4 litres des jus décrits ci-dessus. La première précipitation par un mélange de CO₃Ca et Ca(OH)₂ jusqu'à pH 3,8 a donné un premier gâteau calcique d'environ 200 g. Ce nombre n'est pas représentatif. Il peut être considéré comme une limite supérieure.

3) Précipitation de l'uranium

Après addition de 30 à 40 grammes de chaux en lait de chaux, le pH obtenu à température ambiante et en agitant énergiquement était de 8,5. La précipitation a été stoppée par filtration à ce pH élevé pour ne pas perdre d'uranium. Une étude plus poussée du mode opératoire permettra sans doute de s'arrêter à un pH voisin de 7.

Nous avons obtenu un "concentré calcique" qui après séchage durant 12 heures à 250 °C et 2 heures à 300 °C dans un four à moufle donnait :

Poids	116 grammes
Titre en U	11,8 pour cent
Perte au feu à 550 °C (1 h 30)	3,2 pour cent
Titre en SiO ₂	1,5 pour cent

N.B.- Les conditions décrites ci-dessus ne représentent pas les conditions optimales de précipitation du concentré calcique. Il s'agissait d'obtenir un gâteau calcique renfermant l'uranium des jus d'attaque. Le mode opératoire définitif sera mis au point ultérieurement.

B. Fluoration de l'uranate de chaux

1. Mode opératoire

Le concentré calcique est déposé sur une nacelle spéciale en monel constituée de plusieurs plaques superposées. Cet arrangement permet une excellente réaction solide-gaz dans un dispositif statique. La nacelle est disposée à l'intérieur d'un four tubulaire en cuivre chauffé par résistance. La fluoration proprement dite comprend les phases suivantes :

- a) Balayage par de l'azote et chauffage à 570 °C durant environ 2 heures.
- b) Refroidissement à 400 °C toujours sous passage d'azote.
- c) Passage de fluor à 400 °C durant 45 à 50 minutes.
- d) Balayage du four par de l'azote et refroidissement à température ambiante.

Les gaz et vapeurs en sortie de four passent dans une série de barboteurs (voir figure 1) dont les rôles sont les suivants:

- 1) Condenseurs des composés volatils.
- 2) Barboteur à SO₄H₂ concentré (déshydratation).
- 4) Barboteur à CaCl₂ pour retenir le fluor en excès sous forme de CaF₂.
- 6) Barboteur à NaOH pour retenir le Cl₂ déplacé dans 4 et les dernières traces de F₂.
- 3-5) Barboteur d'arrêt en cas de surpression en aval.

Les composés volatils de l'uranium se déposent principalement dans le condenseur 1. On en retrouve néanmoins dans l'acide sulfurique du 2 et dans le barboteur 3. Dans les essais où l'on ne cherche pas à séparer l'UF₆ de l'UO₂F₂, le contenu de ces trois récipients est repris par de l'eau et rassemblé. On précipite alors l'uranium par une méthode classique, en général sous forme d'uranate d'ammonium, ce qui nous a permis de peser directement l'uranium sorti du four, et de faire faire une analyse spectrographique pour déterminer les traces d'éléments étrangers.

2. Description d'une opération

Nous partons normalement de 20 grammes de concentré calcique. Dès le début du passage du fluor les vapeurs lourdes et blanches d'UF₆ viennent se condenser dans le premier barboteur. La réaction qui débute à 400 °C est exothermique et la température s'élève à 440 °C durant 15 à 20 minutes. Le condensat blanc-jaune très pâle a nettement l'aspect de l'UF₆. A la fin du passage du fluor il vire petit à petit au jaune orangé ce qui semble marquer une transformation lente en UO₂F₂. Ceci doit être dû à une entrée lente de l'humidité de l'air dans l'appareil (les rodages ne pouvant être graissés). Le résidu de l'opération très homogène est pesé et dosé pour avoir son titre en U. Il est à noter que mis en présence de silice le condensat attaque nettement celle-ci.

3. Résultats quantitatifs

1° Rendement de l'opération extraction par fluor

Mis en jeu ...	20 g à 11,8 pour cent U	2,36 g U
Résidu	14,7 g à 0,6 pour cent U	0,09 g U
Soit un rendement d'extraction U de 96 pour cent.		

N.B.- La perte de poids correspond bien à une dessiccation plus poussée et à l'élimination de l'uranium et de la silice.

2° Récupération de l'uranium sous forme d'uranate d'ammonium

Après dessiccation à 110 °C - 2,95 g à 73,6 pour cent U = 2,17 g U

Soit donc U récupéré par condensation : 92 pour cent.

3° Analyse spectrographique de l'uranate d'ammonium obtenu :

<u>Ordre de grandeur du titre</u>	<u>Impuretés</u>
1 pour mille	Si
500 ppm	Sn B Zn
100 ppm	As V Na
50 ppm	Pb Fe Mg Al Ca Y Yb
10 ppm	K Ti
5 ppm	Cu Ag Mn
non décelé	Au Ba Be Bi Cb Ge La Li Mo Ni Sb Zr

Travaillant en récipient de pyrex et avec les réactifs Prolabo courants : SO₄H₂ et AmOH, il est probable que la plupart de ces impuretés et notamment le Si, B, Sn, Zn, As, Pb, Na, Fe et Ca proviennent des récipients et des réactifs utilisés. La manipulation des produits de condensation dans des récipients métalliques doit améliorer sensiblement leur pureté chimique.

4° Analyse physique

Il a été essayé de séparer UF₆ des autres composés d'uranium par distillation dans deux vases de condensation dont la figure 2 donne le dessin.

La méthode n'étant pas tout à fait au point, les dosages ne peuvent donner qu'un ordre de grandeur.

Dans les produits volatils condensés nous avons décelé l'ordre de 50 à 80 pour cent d'UF₆. Ce nombre ne peut être pris que comme une évaluation, il sera à contrôler.

5° Consommation fluor

Nous avons essayé de déterminer la consommation de fluor dans le cadre de nos essais de laboratoire, par pesée de la bouteille de fluor et du fluorure de calcium récupéré (compté comme fluor recyclable).

En fait, un appareillage un peu sommaire ne nous a pas permis d'atteindre une grande précision dans cette détermination.

La consommation fluor a été de l'ordre de 10 grammes soit environ 4 fois le poids d'uranium en jeu.

On peut, en première approximation, se baser sur ce nombre de 4 kg de fluor par kg d'uranium. C'est un ordre de grandeur susceptible sans doute d'amélioration, mais peut-être aussi d'augmentation suivant le concentré calcique de départ.

6° Prix de revient

Il est permis de compter 500 francs par kilogramme de fluor obtenu directement par électrolyse, compte tenu de tous les facteurs y intervenant.

Le traitement du concentré calcique par fluoration reviendrait à 2 000 francs environ du kilogramme d'uranium.

CONCLUSION

Les essais d'orientation que nous venons de décrire permettent de dire que :

1° La fluoration d'un gâteau calcique, précipité dans des limites de pH (3,5/7) telles que l'uranium soit seul précipité en entraînant le moins possible d'impuretés, permet d'extraire l'uranium avec un rendement déjà satisfaisant (96 pour cent) et certainement améliorable.

2° Les impuretés et la chaux ayant servi à la précipitation ne sont que peu attaquées par le fluor et ne sont pas entraînées avec l'uranium.

3° L'uranium volatilisé l'est sous forme d'UF₆.

4° La consommation fluor (de l'ordre de 4 kg de F₂ pour 1 kg d'uranium) bien que relativement élevée permettrait d'atteindre un prix acceptable.

On se propose de poursuivre cette étude en ayant pour but :

1° La détermination d'un bilan exact de consommation fluor.

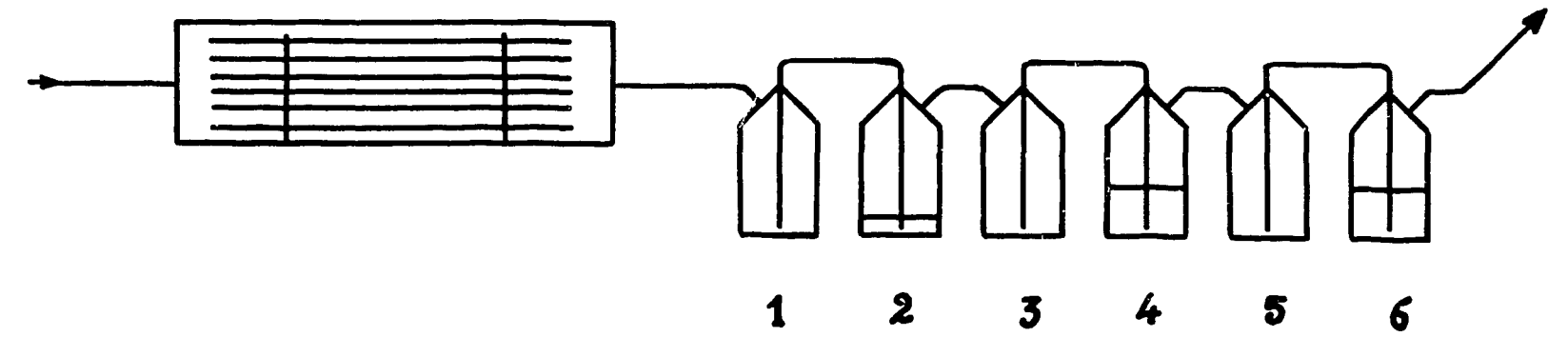
2° La détermination des conditions optimales de précipitation.

3° La détermination des conditions optimales de fluoration : température, temps, appareillage, sur des "concentrés calciques" provenant de différents jus forts.

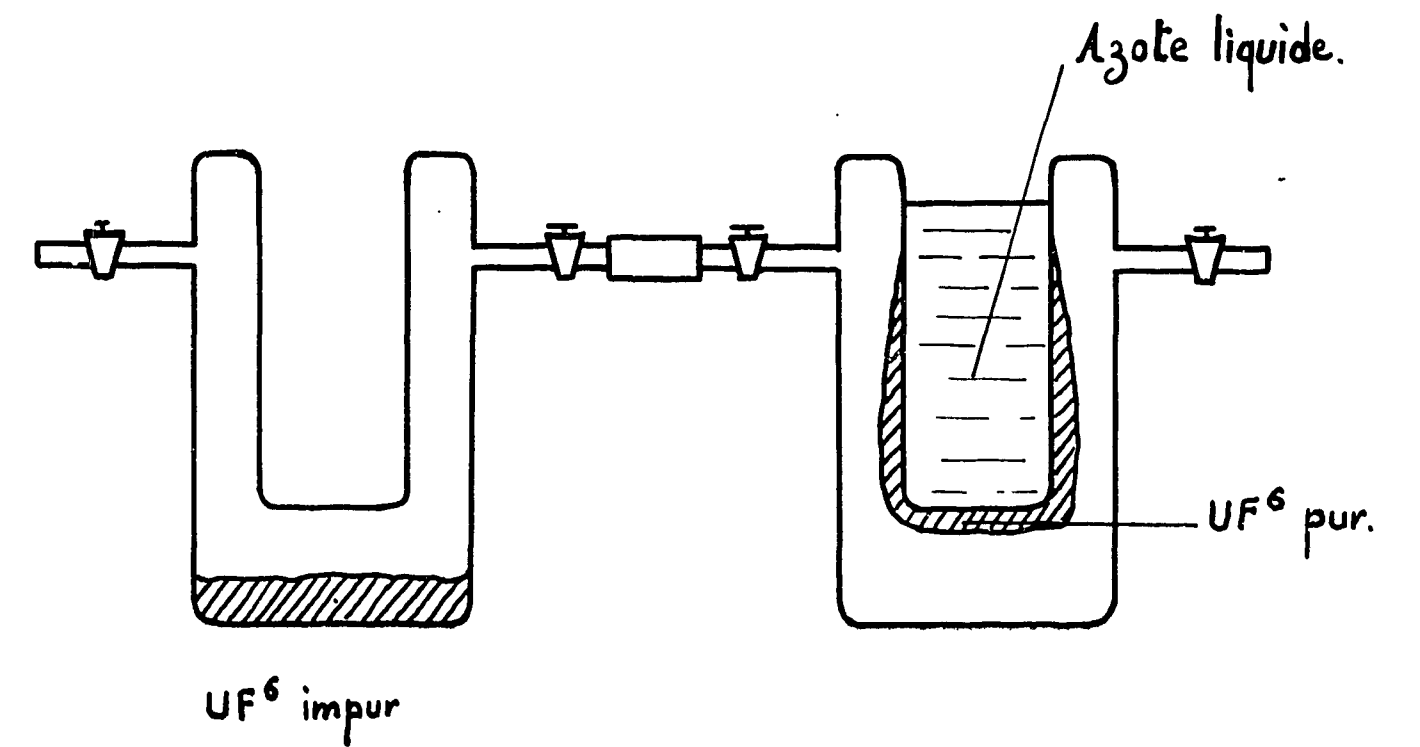
4° L'obtention de quantités importantes d' UF_6 impur en vue d'un envoi aux services du Bouchet.

5° La détermination théorique des réactions chimiques se passant dans le réacteur.

Manuscrit reçu le 20 janvier 1959.



- Fig. 1 -



- Fig. 2 -