

CEA 1974 - DECROP J. , HOLDER J. , SAUTERON J.

ETUDE DE LA PRECIPITATION DE SOLUTIONS PURES DE NITRATE D'URANYLE (1961).

Sommaire. - Après sa purification par extraction du nitrate d'uranyle dans un solvant organique, l'uranium doit être placé à nouveau sous forme solide : le trioxyde UO_3 . Pour cela, on peut opérer soit une décomposition thermique du nitrate d'uranyle, soit une précipitation de l'uranium, suivie d'une filtration et d'une calcination. Seule cette seconde voie a été étudiée jusqu'ici au Bouchet.

Le présent rapport rassemble les études expérimentales effectuées en laboratoire et à l'échelle semi-industrielle à l'Usine du Bouchet sur la précipitation de solutions de nitrate d'uranyle par l'ammoniac (gazeux ou en solution) et par le carbonate d'ammonium.

On examine successivement l'aspect purement chimique (pH, compositions des précipités, etc. . .) et l'aspect technique des différents modes de précipitation (conditions de précipitation, décantation et filtration des précipités).

CEA 1974 - DECROP J. , HOLDER J. , SAUTERON J.

A STUDY OF PRECIPITATION FROM PURE SOLUTIONS OF URANYL NITRATE (1961).

Summary. - After being purified by extraction of uranyl nitrate in an organic solvent, the uranium must be returned to the solid form : the trioxide UO_3 . This can be done either by thermally decomposing uranyl nitrate, or by precipitating the uranium, followed by filtration and calcination. Up to the present only the second method has been studied at Le Bouchet.

The present report deals with the experimental work carried out in the laboratory and on a semi-industrial scale at the Le Bouchet plant on the precipitation from solutions of uranyl nitrate by ammonia (gaseous or in solution) and by ammonium carbonate.

The purely chemical aspects (pH, composition of the precipitates, etc. . .) and the technical aspect of the various methods of precipitation (precipitation conditions, decanting and filtering of the precipitates) are dealt with.

**PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**ETUDE DE LA PRECIPITATION
DE SOLUTIONS PURES DE NITRATE D'URANYLE**

par

J. DECROP, J. HOLDER, J. SAUTERON

Rapport CEA N° 1974

**CENTRE D'ETUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY**

- Rapport C.E.A. n° 1974 -

USINE DU BOUCHET

Service des Laboratoires de Recherches
et de Contrôle

ETUDE DE LA PRECIPITATION DE SOLUTIONS PURES
DE NITRATE D'URANYLE

par

J. DECROP, J. HOLDER et J. SAUTERON

- 1961 -

**ETUDE DE LA PRECIPITATION
DE SOLUTIONS PURES DE NITRATE D'URANYLE**

RESUME

Après sa purification par extraction du nitrate d'uranyle dans un solvant organique, l'uranium doit être placé à nouveau sous forme solide : le trioxyde UO_3 . Pour cela on peut opérer soit une décomposition thermique du nitrate d'uranyle, soit une précipitation de l'uranium, suivie d'une filtration et d'une calcination. Seule cette seconde voie a été étudiée jusqu'ici au Bouchet.

Le présent rapport rassemble les études expérimentales effectuées en laboratoire et à l'échelle semi-industrielle à l'Usine du Bouchet sur la précipitation de solutions de nitrate d'uranyle par l'ammoniac (gazeux ou en solution) et par le carbonate d'ammonium.

On examine successivement l'aspect purement chimique (pH, compositions des précipités, etc...) et l'aspect technique des différents modes de précipitation (conditions de précipitation, décantation et filtration des précipités).

Un grand nombre d'essais semi-industriels et d'études de laboratoire ont été consacrés à la précipitation du nitrate d'uranyle. Si l'on excepte la précipitation à l'eau oxygénée qui a été utilisée dans la fabrication de l'uranium jusqu'en 1957 et qui a été étudiée par ailleurs [1] [2] [3] [4], on peut les classer en trois catégories suivant le réactif de précipitation :

- 1°- l'ammoniaque commerciale (environ 11 N),
- 2°- l'ammoniac gazeux,
- 3°- le carbonate d'ammonium et les amides.

Le présent rapport concerne les études les plus récentes effectuées sur chacun de ces procédés, tout en rappelant brièvement l'essentiel des travaux antérieurs. Il groupe des essais effectués dans des buts souvent différents : certains travaux visaient à obtenir des renseignements intéressant directement l'exploitation, d'autres servaient à déterminer les meilleures conditions pour la fabrication de petits lots en discontinu (traitement de l'uranium enrichi), mais la plupart avaient pour but la préparation d'oxydes de qualités spéciales, soit pour le frittage de l' UO_2 , soit pour des suspensions d'oxyde dispersé.

A - PRECIPITATION A L'AMMONIAQUE

I - Etude de laboratoire.

1°- Etude chimique.

Les composés définis susceptibles de se former au cours de la neutralisation de la solution acide par l'ammoniaque sont [5] [6] [7] :

- le nitrate basique d'uranium $\text{UO}_2 (\text{NO}_3) (\text{OH})$
- l'hydroxyde d'uranium $\text{UO}_2 (\text{OH}) (\text{OH})$ ou $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- le diuranate d'ammonium $(\text{ONH}_4) \text{UO}_2 - \text{O} - \text{UO}_2 (\text{ONH}_4)$
ou $\text{U}_2 \text{O}_7 (\text{NH}_4)_2$

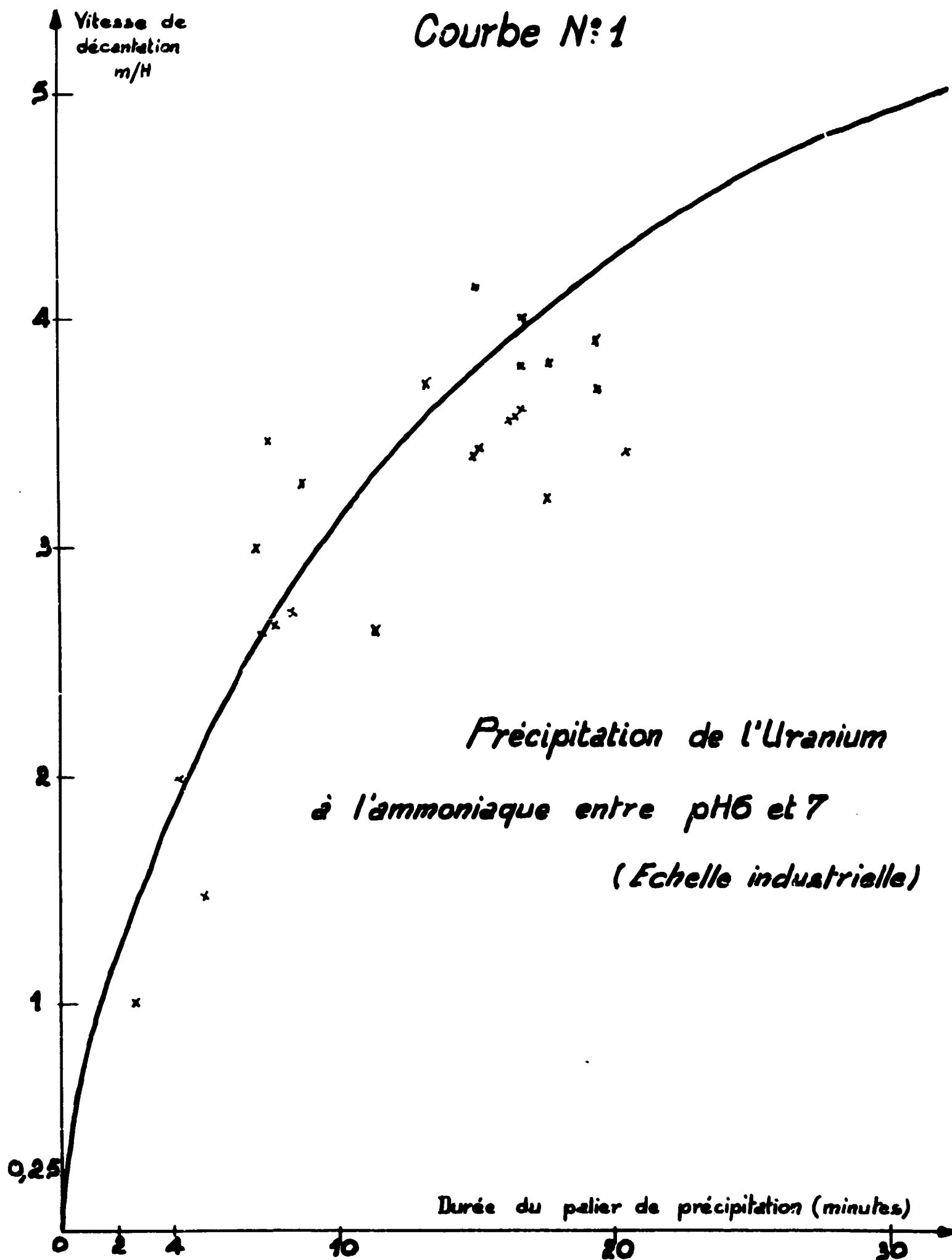
a) Courbe de précipitation.

En suivant cette neutralisation au pHmètre, on trace la courbe pH en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée. Les courbes ci-jointes ont été obtenues dans les conditions suivantes (courbe n° 1) :

1) Sur une solution pure de nitrate d'uranyle à 70 g/l U. Neutralisation par NH_4OH 3 N (M. HOLDER, 1955).

2) Sur une solution de réextraction à 50 g/l U. Neutralisation par NH_4OH concentrée (environ 11 N) (M. DECROP, 1958).

Courbe N°1



*Précipitation de l'Uranium
à l'ammoniaque entre pH6 et 7*

(Echelle industrielle)

Mesure du pH après attente lors de chaque addition d'ammoniaque.

3) Sur une solution pure de nitrate d'uranyle à 62 g/l.
Neutralisation par NH_4OH concentrée (environ 11 N) (M. DECROP, 1959). Addition d'ammoniaque et mesure du pH continues.

Dans tous les cas, on observe les phases suivantes :

1) Une pente devenant rapide, correspondant à la neutralisation de l'acide (jusqu'à pH 1,5 à 2).

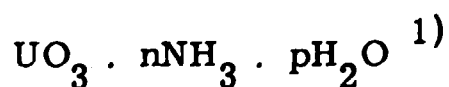
2) Une inflexion et une pente s'adoucissant, correspondant à la formation de nitrate basique partiellement soluble.

3) Un palier débutant par la précipitation et se terminant abruptement, correspondant à la précipitation de l'hydroxyde $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH 3 environ).

4) Une montée brusque de pH allant en s'adoucissant à partir de pH 6. Aucun point marquant ne permet de repérer la formation du diuranate d'ammonium.

b) Composition du précipité.

L'expérience prouve que le précipité recueilli à pH 6 - 7 est toujours constitué d'un mélange d'hydroxyde et de diuranate [8] ou plus exactement est un composé dont la formule globale serait :



(Ceci est d'ailleurs confirmé par les consommations d'ammoniaque qui sont toujours supérieures à celles correspondant à la formation d'hydroxyde - de 25 à 40 p. 100 en plus).

Le rapport NH_4 / U dans le précipité augmente évidemment avec le pH de précipitation, c'est-à-dire que la proportion de diuranate dans l'hydroxyde croît, mais il est pratiquement impossible d'isoler le diuranate $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$, ce composé n'étant stable qu'en présence d'eaux-mères très concentrées en ammoniaque et s'hydrolysant facilement au lavage.

Réciproquement, il est impossible d'obtenir un précipité complètement exempt d'ammonium : même en arrêtant la précipitation à pH 4 (ce qui laisse d'ailleurs 0,8 g/l d'U dans les eaux mères) et en agitant convenablement, on obtient un produit titrant encore 0,8 p. 100 de NH_3 , ce qui correspond à un rapport moléculaire NH_4 / U de 0,36.

Les dosages d'ammonium dans les uranates obtenus industriellement, à pH 6,5 montrent que le rapport moléculaire

1) Dans le diuranate pur on aurait $n = 2$ et $p = 1$
Dans l'hydroxyde pur, on aurait $n = 0$

NH_4 / U est en moyenne de l'ordre de 0,5 (avec des oscillations entre 0,45 et 0,7), ce qui correspond, grosso modo, à un mélange à parties égales d'hydroxyde et de diuranate.

2°- Etude de la décantation et de la filtration.

Plus le pH de précipitation est élevé, plus le précipité décante et filtre lentement, et moins le gâteau obtenu est riche en uranium. Ceci nous amène à l'hypothèse suivante :

L'hydroxyde d'uranium est un produit décantant et filtrant bien et donnant un gâteau riche en uranium. Le diuranate est un produit léger, floconneux ayant les caractéristiques inverses.

Le précipité obtenu à pH 6-7 étant toujours un mélange des deux, industriellement, si l'on désire avant tout une filtration rapide, on aura toujours intérêt à obtenir un précipité se rapprochant le plus possible de l'hydroxyde.

Une condition essentielle pour cela est d'avoir un pH aussi uniforme que possible dans toute la solution, en cours de précipitation. Il faut éviter une zone de pH élevé à l'arrivée de l'ammoniaque, ce qui provoque la formation locale de diuranate qui ne se transforme ensuite que lentement en hydroxyde ou garde même sa forme primitive. Deux facteurs apparaissent essentiels : l'agitation et le temps de précipitation.

En définitive les caractéristiques des précipités sont de deux ordres :

1) Composition du précipité, qui conditionne la richesse plus ou moins grande du gâteau en uranium (c'est-à-dire sa teneur plus ou moins faible en ions NH_4 et surtout en eau). Dans la suite de ce rapport, cette caractéristique correspondra à la teneur en U du gâteau brut (c'est-à-dire séché sur filtre dans des conditions bien déterminées).

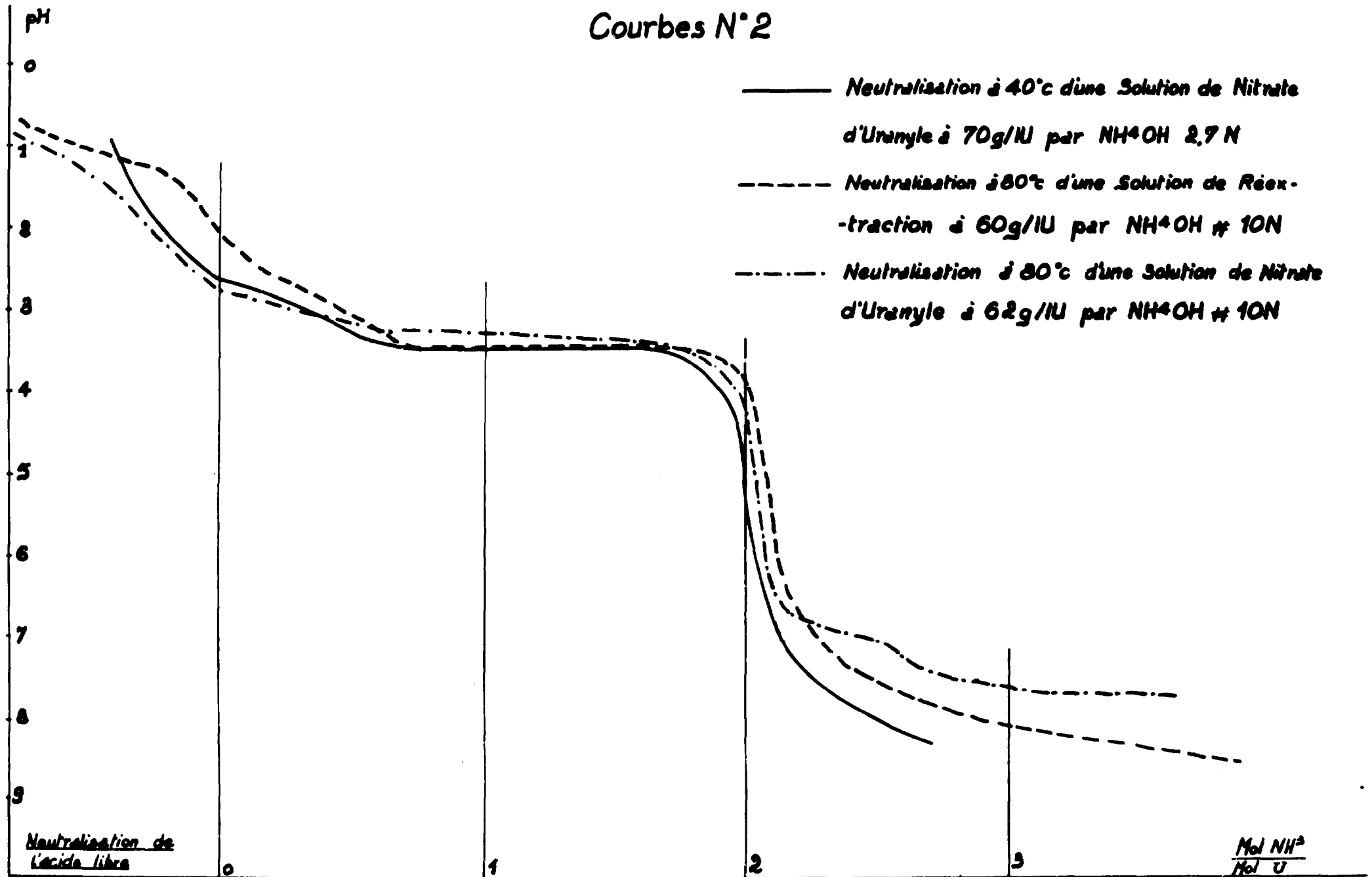
2) Association plus ou moins importante et uniforme des particules en agrégats, ce qui conditionne les vitesses de décantation, de filtration et de lavage.

II - Etude semi-industrielle.

1°- Précipitation discontinue.

L'étude semi-industrielle de la précipitation et de la filtration a été abordée en 1955 [9] et en vue de remplacer l'eau oxygénée par l'ammoniaque en fabrication. L'influence de la durée d'addition de l'ammoniaque sur la vitesse de décantation du précipité a été examinée au stade industriel sur des précipitations de 2 500 litres [10] . Vingt-cinq mesures ont permis de tracer une courbe donnant la vitesse de décantation du précipité en fonction de la durée du palier de précipitation. La vitesse de décantation passe de 2 m / h pour une durée de 4 mn à plus de 5 m / h pour 30 mn. (Courbe n° 2).

Courbes N°2



Depuis ces travaux deux essais ont été effectués dans le but d'étudier le mode d'agitation signalé comme important [7] .

Les deux modes d'agitation utilisés étaient le vibro-mixer et le barbotage d'air comprimé. Les autres facteurs (température, pH, débits, etc...) étaient les mêmes.

Les produits obtenus étaient à peu près identiques (U sur le gâteau était respectivement 28,7 et 32,3 p. 100) mais celui qui était obtenu par agitation par vibrations décantait et filtrait plus lentement.

2°- Précipitation continue.

L'appareil utilisé pour les premiers essais est représenté par le schéma ci-joint.

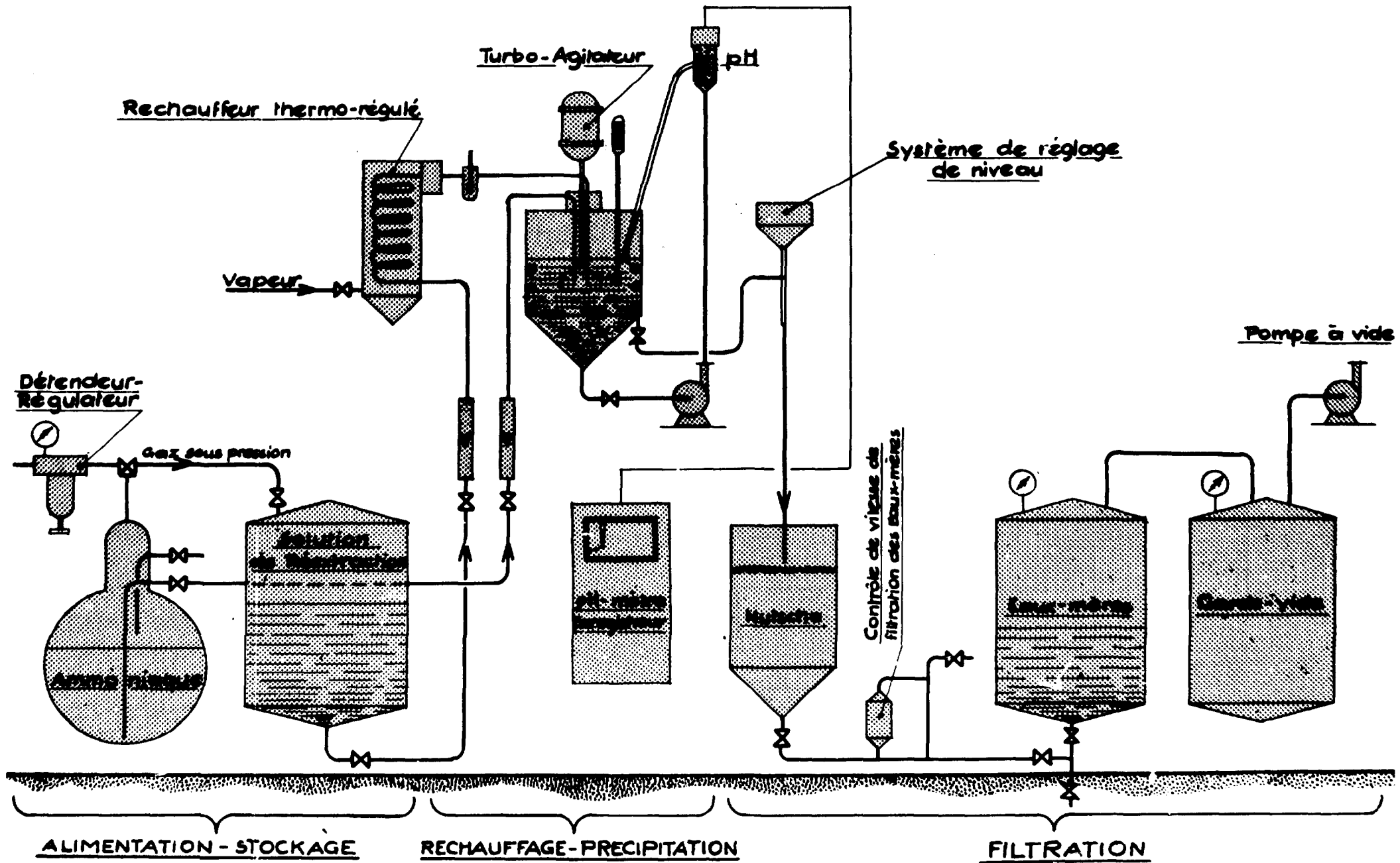
Par la suite, la cuve de précipitation avait un volume plus réduit (5 litres) afin de diminuer au maximum le temps de séjour du précipité après formation. Dans ce cas, on faisait déborder directement le récipient sur le filtre.

a) Précipitation à pH 6.

On a effectué quatre essais qui avaient les caractéristiques communes suivantes :

- Solution uranifère : 61 g / 1 U
- Solution d'ammoniaque : 11,2 N

APPAREILLAGE UTILISÉ POUR PRÉCIPITER EN CONTINU L'URANATE D'AMMONIUM



- pH : 6 à 6,2
- Température : 75 à 80°

Le facteur qu'on a fait varier est le temps de séjour du précipité dans la cuve, c'est-à-dire, pour un volume donné, le débit des réactifs et de la pulpe sortant de la cuve.

Au début de l'essai, le pH était amené à 6 en discontinu, puis la précipitation continue commençait, et après un certain temps de réglage, la suspension était envoyée sur le filtre.

Le tableau n° 1 donne les caractéristiques du précipité en fonction du temps de séjour, en regard de celles du produit prélevé dans la cuve avant le début de l'essai continu proprement dit.

A part le cas où le temps de séjour est très faible, on remarque que le produit formé en continu a des propriétés plus intéressantes que celui formé en discontinu.

On constate en outre que le temps de séjour de 20 minutes est celui qui correspond à la meilleure filtration, mais non à la plus grande richesse du précipité en uranium.

Le tableau n° 2 donne les caractéristiques des gâteaux obtenus dans ces quatre essais.

- Tableau n° 1 -

Essai	Temps de séjour dans la cuve	Vitesse de décantation m / h	Vitesse de filtra- tion sous 260 mm de pression absolue l / h / m ²	U p. 100 sur le gâteau
Discontinu		3,1	6 600	41
4 C	3 mn	1,5		42,6
3 C	10 mn	5,6	5 900	50,6
1 C	20 mn	6,9	10 000	46,5
2 C	40 mn	3,2	8 000	54,5

- Tableau n° 2 -

Essai	Temps de séjour dans la cuve de précipitation	Vitesse de lavage du précipité l / h / m ²	Gateau		
			Vol. en l par kg U	p. 100 U en poids	Aspect
4 C	3 mn	1er lavage 170 2ème - 140	1,30	46,4	pâteux
3 C	10 mn	1er lavage 420 2ème - 195	0,93	50	Thixo-tropique
1 C	20 mn	1er lavage 475 2ème - 355	1,15	44,4	Thixo-tropique
2 C	40 mn	1er lavage 845 2ème - 680	1,02	52	Poudreux

On peut voir l'évolution du précipité en fonction de son temps de séjour. La vitesse de passage des eaux de lavage à travers le gâteau est très significative et doit être fonction de la grosseur moyenne des grains. La richesse en uranium du gâteau est en tous cas supérieure à celle obtenue en discontinu (30 à 35 p. 100). En conséquence, le volume occupé par le produit est bien inférieur.

En résumé, l'uranate d'ammonium formé en continu a les avantages suivants sur celui formé en discontinu :

- Il décante et filtre plus vite.
- Il occupe un volume moindre.
- Il est plus riche en uranium et nécessite donc moins de calories pour sa transformation en UO_3 .

b) Précipitation à pH 8.

Nous avons fait un seul essai de précipitation en continu à pH 8, avec le même appareillage que précédemment et avec les mêmes solutions. On a obtenu les résultats ci-après :

Essai	Temps de séjour dans la cuve de précipitation	Vitesse de lavage du précipité en l/h/m ²	Gâteau		
			Vol. en l kg U	p.100 U en poids	Aspect
5 C	3 mn	1er lavage 166	5	17,9	pâteux rougeâtre
		2ème - 40			

Ce précipité ne décante pas, filtre très mal et retient une très grande quantité d'eau. La consommation en ammoniaque est deux fois plus élevée qu'à pH 6.

Ces dernières conditions n'ont donc d'intérêt que si les propriétés du produit ainsi obtenu sont très avantageuses, pour les opérations ultérieures (fluoruration - réduction de l' UO_3 en vue du frittage).

Notes :

1) Des mesures de surfaces spécifiques effectuées depuis sur les UO_3 obtenus à partir de ces différents uranates ont montré en fait que la précipitation à pH 8 conduisait à une surface plus grande ($28,4 \text{ m}^2 / \text{g}$) qu'à pH 6 ($15,7 \text{ m}^2 / \text{g}$ pour le même temps de séjour) [11] .

2) L'étude de la précipitation à l'ammoniaque, effectuée Outre-Atlantique [12] et qui nous est parvenue alors que les travaux exposés ci-dessus étaient en cours, avait surtout pour but la préparation d' UO_2 frittible.

3) Tous ces travaux ont été effectués sur des solutions de nitrate d'uranyle "pures", c'est-à-dire après purification par solvant. Dans ces conditions, la teneur en impuretés est si basse que l'on peut admettre que celles-ci ne jouent pas sur les propriétés des précipités. Les chiffres sont en effet les suivants (ramenés à U) :

Fe < 20 ppm

Si < 20 ppm
P < 50 ppm
Autres éléments < 25 ppm

B - PRECIPITATION A L'AMMONIAC GAZEUX

Ce mode de précipitation avait déjà été essayé directement à l'échelle industrielle, au Bouchet en 1957. Il s'était avéré simple et économique mais il donnait lieu à un produit poudreux se prêtant mal aux opérations ultérieures (séchage, réduction, etc. . .) [13] du moins dans l'appareillage utilisé au Bouchet. Toutefois, ce mode de précipitation étant signalé comme assez intéressant [7] , nous avons repris l'étude du procédé en semi-industriel dans le but de préparer un produit à grains fins et réguliers conduisant à un UO_2 frittant facilement.

Nos essais ont été effectués dans les conditions suivantes (opérations discontinues) :

1) La solution est préneutralisée par de l'ammoniaque en solution, jusqu'à pH 3.

2) L'ammoniac est ensuite envoyé dans la cuve à un débit constant (contrôlé par rotamètre) jusqu'à pH 6, 2 à 6, 4.

Les facteurs qu'on a fait varier sont la température et

la durée du palier de précipitation, c'est-à-dire le débit gazeux.

Le tableau n° 3 donne les résultats obtenus.

Par comparaison avec les précipités obtenus en discontinu à l'ammoniaque, les gâteaux ont en général de meilleures caractéristiques.

La température et la durée du palier de précipitation semblent jouer plus sur les caractéristiques de la suspension que sur celles du gâteau, du moins entre 40 et 60° et entre 15 et 30 minutes.

Même si ce mode de précipitation n'est pas praticable dans les conditions actuelles de la fabrication au Bouchet, il apparaît intéressant et semble mériter des essais plus poussés.

On peut d'ailleurs envisager, pour donner plus de souplesse dans la conduite de la précipitation, de diluer l'ammoniac avec un autre gaz (air, azote, CO₂ etc. . . .)

- Tableau n° 3 -

Concentration en U de la solution g/l	Température de l'essai	Durée de palier de précipitation	Caractéristiques de la suspension			Caractéristiques du gâteau brut		
			Décantation m/h	Filtration en l/h/m ²	Lavage en l/h/m ²	Volume par kg U	U p. 100	Aspect
25,9	80°	27 mn	10,0	3 830	2 750	2,42	32,3	
46,0	60°	32 mn	8,9	1 250	1 130	0,88	50,5	Thixotropique
	40°	15 mn	6,2	700	575	0,89	52	Un peu moins thixotropique
	26°	10 mn	0,9	35	20	1,82	34,5	Pâteux

C - PRECIPITATION AU CARBONATE D'AMMONIUM

Les travaux sur la précipitation "homogène" ou "retardée" ont commencé en 1956 avec l'étude du procédé suédois selon lequel l'agent de précipitation est l'urée [14] [15]

Les différences fondamentales de ce procédé avec les méthodes classiques sont les suivantes :

Dans les procédés décrits précédemment, le précipité prend naissance instantanément au contact de la solution alcaline avec la solution uranifère. Au contraire, si l'agent de précipitation est l'urée, le précipité se forme progressivement au sein de la solution, au fur et à mesure que le réactif organique se décompose sous l'effet de la chaleur. L'avantage de ce processus est l'obtention d'un produit fin et homogène, décantant et filtrant rapidement et conduisant ensuite à un trioxyde poudreux d'une granulométrie très régulière. Par contre la précipitation nécessite une ébullition prolongée et fait appel à un réactif coûteux qui doit être utilisé en grande quantité.

Au cours des essais sur cette technique on a constaté que si on remplaçait l'urée par le carbonate d'ammonium, on obtenait un précipité possédant exactement les mêmes propriétés mais dans des conditions beaucoup plus économiques (durée de précipitation, consommation du réactif, consommation d'énergie) [16] . Ce nouveau procédé a fait l'objet d'un brevet de M. HOLDER [17] .

Il a été étudié de façon approfondie au laboratoire et en semi - industriel, le procédé à l'urée ayant été dès lors abandonné.

On peut diviser en deux temps l'étude de ce procédé, d'après le mode de précipitation :

I - Le réactif est ajouté dans la solution uranifère.

II - La solution uranifère est ajoutée dans le réactif.

I - La solution de carbonate est ajoutée à la solution uranifère.

1°- Etude de laboratoire.

L'idée de départ était d'obtenir un produit identique à celui formé par l'urée, mais de façon plus simple.

Le carbonate d'ammonium, rappelons-le, présente sur l'urée les avantages suivants :

- Consommation moindre (0,6 kg / kg U au lieu de 1,0)
- Temps d'ébullition réduit (1/2 h au lieu de 2 h).
- Prix inférieur. (Urée : 6,4 NF / kg ; Carbonate d'ammonium : 2,6 NF / kg).

Les études ont porté sur le mode opératoire donnant les meilleurs résultats, c'est ainsi que l'on a déterminé les points suivants :

1) La température à laquelle il est préférable d'ajouter la solution de carbonate d'ammonium : 40°.

2) La durée d'addition de la solution de carbonate, qui est de 15 minutes pour atteindre le pH voulu.

3) Le pH pour réaliser la précipitation complète après ébullition, qui doit être de 5 en fin d'addition.

4) Le temps d'ébullition nécessaire pour précipiter tout l'uranium : 20 à 30 minutes.

2°- Etude semi-industrielle.

a) Conditions des essais.

Les essais ont été faits à partir d'une solution à 25 g / l U et d'une acidité nitrique en excès de 0,18 N. Les réactifs ajoutés étaient successivement de l'ammoniaque concentrée (environ 11 N) ajoutée jusqu'à pH 3,3, puis une solution à 20 p. 100 de carbonate d'ammonium qu'on ajoutait avec un débit régulier (contrôlé par rotamètre) de telle façon que l'on verse la quantité nécessaire en 15 à 30 minutes. Les volumes pour chaque essai étaient de 80 à 150 litres. L'agitateur était un vibro-mixer. Le pH était contrôlé de façon continue et atteignait finalement 4,8 à 5, ce qui correspondait à la fin d'un palier.

b) Résultats.

Le tableau n° 4 donne les caractéristiques des produits obtenus.

A titre de comparaison y figurent également les chiffres provenant d'un essai de précipitation à l'ammoniaque sur la même solution, avec le même appareillage (Essai n° 6).

A la suite de ces cinq essais, le mode opératoire suivant avait été arrêté :

- A 40° préneutralisation à pH 3,3 par de l'ammoniaque.
- Addition à 80° de la solution de carbonate d'ammonium à 20 p. 100 en 15 minutes jusqu'à pH 4,9.
- Ebullition 30 minutes. Le pH final après refroidissement est de 6,5.

Dans ces conditions, on obtient un précipité très dense, ne retenant que très peu d'eau.

- Tableau n° 4 -

Essai	Conditions de l'essai			Caractéristiques de la suspension			Caractéristiques du gâteau		
	Température où l'on verse $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ à 20 p. 100	pH final	Durée d'ébullition (minutes)	Décantation m / h	Filtration en l/h/m ²	Lavage en l/h/m ²	Volume en l/kg U	U p. 100 en poids	Aspect
1	98°	5	15	6,4	2 760	1 680		44	Sableux
2	98°	6	15	7,6	3 700	2 250	2,46	36,6	Thixotro- pique
3	90°	6,1	30	8,1	2 260	1 040	1,09	52	d°
5	80°	4,9	30	9,6	4 320	2 320	0,84	55,6	Très thixo- tropicque
4	70°	4,9	40	9,4	2 540	1 670	1,08	48	Thixotro- pique
6	A 80° addition d'ammoniaque régulière en 30 minutes jus- qu'à pH 6			2,2	1 080	520	3,06	28,7	Pâteux

II - La solution uranifère est ajoutée dans le réactif.

Le mode opératoire précédent, mis au point sur des solutions à 25 g / l, ne convient plus si l'on opère sur des solutions à 50-60 g / l telles qu'on les obtient en fabrication, après la purification par solvant (précipité volumineux décantant et filtrant mal).

A la suite de nombreux essais en vue d'améliorer les résultats, nous avons constaté qu'en versant le nitrate d'uranyle dans le carbonate on obtenait un précipité beaucoup plus dense et moins hydraté (50 p. 100 d'U contre 23 p. 100 environ).

1°- Etude de laboratoire.

a) Préparation de la solution uranifère carbonatée.

Une série d'essais, à froid et à chaud nous a permis de fixer les meilleures conditions pour utiliser la concentration maximum en uranium tout en ayant la consommation minimum de carbonate.

Une solution à 10 p. 100 de carbonate d'ammonium à froid permet d'obtenir une concentration finale d'environ 35 g / l U sans précipitation. Cette solution est très instable et il faut prendre pour la préparer et la manipuler les précautions suivantes :

- Ne pas ajouter trop vite la solution uranifère, surtout à la fin.

- Eviter tout barbotage d'air qui a tendance à précipiter une partie de l'uranium dissous.

Note :

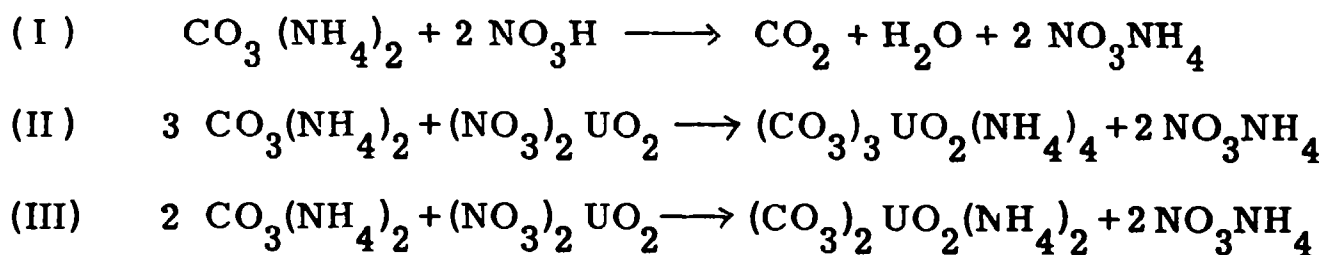
Le titre en NH_3 de la solution alcaline doit être contrôlé à chaque nouvelle dissolution de carbonate d'ammonium, la composition de ce produit étant sujette à variations assez importantes.

Après quelques essais portant sur la préneutralisation (pH à atteindre), nous avons adopté le mode opératoire suivant :

Préparer une solution de carbonate d'ammonium 2 N en ions ammonium, puis verser à froid sous agitation, régulièrement et avec précautions, surtout à la fin, la solution de réextraction jusqu'à obtenir une concentration finale de 34 à 35 g/l (le pH est alors environ 5,5).

On obtient ainsi la solution qui permettra la précipitation homogène. Il reste à déterminer la meilleure façon de détruire le complexe.

Au cours de ce premier stade, on a pu avoir les trois réactions suivantes [18] [19] :



En calculant les quantités de carbonate consommées par gramme d'U (après déduction de l'acidité), il ne semble pas que ce soit la réaction (II) qui se produise mais bien la réaction (III).

b) Destruction du complexe.

Le complexe instable (III) peut se décomposer par simple barbotage d'air en redonnant le complexe (II) et un précipité d'hydroxyde [18] .

Nous avons voulu utiliser au laboratoire cette propriété pour précipiter une partie de l'uranium, mais le corps obtenu ne présentait pas de caractéristiques intéressantes (mauvaises décan-tation et filtration, faible teneur en uranium).

Nous avons donc conservé le chauffage jusqu'à ébullition comme mode de destruction du complexe. Ce chauffage peut se faire par montée en température progressive ou par maintien d'un palier de température pendant un certain temps.

Avant de passer aux essais semi-industriels, nous avons étudié l'influence de la température et celle de la durée pour choisir la meilleure méthode.

1) Température.

Nous avons effectué des essais en maintenant, pendant une heure, la température à 70, à 80 et à 90°. On constate peu de différence entre les résultats obtenus.

2) Durée de montée à l'ébullition

Nous obtenons les résultats suivants :

Temps mis pour atteindre l'ébullition	1/4 h	1/2 h	3/4 h	1 h	1 h 30	2 h
Richesse en U du gâteau obtenu (en p. 100)	29,6	32,4	40	43,5	48,6	48

Cette dernière influence est particulièrement nette : on aura intérêt à monter progressivement en température jusqu'à l'ébullition, plutôt que de maintenir un palier de température avant d'y arriver.

2°- Etude semi-industrielle.

Le matériel d'essai comportait une cuve de chauffée, avec agitateur bicône Thiberge, munie d'une circulation pour la mesure continue du pH par pHmètre enregistreur MECI. Le débit de la solution uranifère était contrôlé par rotamètre. La filtration s'effectuait sur nutschie garni de toile de coton sous 560 mm de pression absolue.

Les essais ont porté sur les quantités suivantes :

- 90 à 95 litres de solution de réextraction 55 g/l.

- 50 à 55 litres de solution de carbonate d'ammonium à environ 10 p. 100 (2 N en ions NH_4).

Le tableau n° 5 donne les résultats de ces essais.

Le dernier essai apparaît particulièrement intéressant et l'uranate obtenu semble former de gros grains bien réguliers.

Pour obtenir un tel produit, le mode opératoire suivant est arrêté :

- Dans la solution froide de carbonate d'ammonium 2 N agitée, on verse la solution à une cadence telle que le pH soit environ 6 au bout d'une demi-heure. On amène ensuite très doucement à pH 5,4 et on arrête l'addition.

- On chauffe ensuite sans précautions spéciales jusqu'à début de précipitation (environ 50°C) puis on monte la température régulièrement pour obtenir l'ébullition au bout de 2 heures. Il suffit alors de la maintenir pendant 5 minutes pour que tout l'uranium soit précipité.

- Tableau n° 5 -

Essai	<u>Conditions de l'essai</u>				<u>Caractéristiques de la suspension</u>			<u>Caractéristiques du gâteau</u>		
	Température palier	Palier	Durée Montée à ébull.	Ebullition	Décantation m/h	Filtration l/h/m ²	Lavage l/h/m ²	Volume en 1/kg U	U p. 100 en poids	Aspect
1	85°	3 h	15 mn (à partir de 85°)	5 mn	6	2 320	1 030	0,85	55,6	Thixotropique
2			1 h	20 mn	7,3	1 370	1 020	1,01	53,3	d°
3			2 h	20 mn	0,4	520	200	3,36	26,2	Pâteux
4			2 h	5 mn	5,5	1 890	850	0,83	56,4	Thixotropique

Ce deuxième mode de précipitation donne un UO_3 particulièrement dense (densité apparente 2,4 au lieu de 1 environ, à partir de l'uranate d'ammonium courant) et de très faible surface spécifique (inférieure à $1 \text{ m}^2 / \text{g}$). Sa teneur en CO_2 est élevée (4,6 p. 100) et se maintient jusqu'à 600° . Ce n'est qu'à cette température que le gaz se dégage et que sa teneur tombe aux environs de 500 ppm. La surface spécifique du produit atteint alors $8,2 \text{ m}^2 / \text{g}$ [20]. Il est donc à prévoir que ce produit, malgré sa forte densité apparente, aura une réactivité satisfaisante. Malheureusement, la durée de la précipitation devient à peu près la même qu'avec l'urée, ce qui supprime un des avantages du procédé. Mais on peut remarquer d'une part que celui-ci reste de toutes façons plus économique et, d'autre part, que ce dernier mode opératoire n'est à préconiser que lorsqu'on veut obtenir une qualité d'oxyde bien déterminée, avec une granulométrie spécialement homogène.

Ceci correspondrait bien aux qualités demandées à l'oxyde UO_3 pour l'utilisation dans les piles à suspension d' UO_2 [21].

CONCLUSIONS

Les essais et les observations exposés ci-dessus sont bien loin d'épuiser le sujet et n'ont d'autre but que de faire le point de notre expérience à ce jour.

De tous ces résultats, on ne peut guère tirer bien entendu

de conclusion générale, si ce n'est que cette réaction de précipitation, qui peut paraître simple au premier abord, est en réalité assez complexe, et que les propriétés du précipité obtenu varient, dans de très larges proportions, avec les conditions de l'opération.

Or, parmi ces propriétés, nous nous sommes limités aux considérations de décantation et de filtration, et à la richesse en uranium du gâteau humide. Il est évident que cela, quel qu'en puisse être l'intérêt, est insuffisant pour préjuger du comportement des précipités lors des opérations ultérieures auxquelles ils seront soumis. En effet, que le but final soit l'élaboration de l'uranium métallique ou la préparation de dioxyde UO_2 apte au frittage, les conditions dans lesquelles prend naissance le précipité jouent certainement un rôle fondamental pour son comportement ultérieur, soit physique (densité, homogénéité, granulométrie, tendance à donner des agglomérats, friabilité de ceux-ci, etc...), soit chimique (aptitude à réagir plus ou moins rapidement avec les réactifs gazeux, en un mot : "réactivité").

Une étude plus complète et aussi plus ambitieuse qui s'amorce au Bouchet et qui s'avère de longue haleine vise justement à trouver les lois qui relient ces multiples paramètres que constituent les "conditions opératoires" avec la "réactivité" des produits. L'étude de la précipitation se continue donc, en liaison étroite avec celle des réactions qui lui font suite, et sans perdre de vue le rôle important et peut-être trop négligé jusqu'ici, que peuvent jouer, même en très faible proportion, certaines impuretés.

Manuscrit reçu le 28 juillet 1961.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HOLDER J.
Précipitation de l'uranium à l'eau oxygénée. Etudes de laboratoire.
Rapports intérieurs, C. E. A. , juin à octobre 1955.
- [2] HOLDER et SAUTERON
Etude semi-industrielle de la précipitation continue du peroxyde d'uranium.
Note intérieure C. E. A. , 10 novembre 1955.
- [3] ZIMMER
Première conférence de Genève, 1955, 8/P/996.
- [4] PASCAL P.
Nouveau Traité de Chimie Minérale.
Tome XV, 1er fascicule, p. 163 et la suite.
- [5] JOLIBOIS et BOSSUET
CR. 174, 1625-1922.
- [6] TRIDOT G.
Thèse de Doctorat, 1949.
- [7] LISTER B. A. J. et GILLIES G. M.
Progr. in Nucl. Energy. Série III.
Process Chemistry, 1956, vol. II, p. 19.

- [8] DECROP, DELANGE, HOLDER, HUET, SAUTERON et VERTES
Deuxième Conférence de Genève, 1958, 15/P/1252.
- [9] MAHUT R.
Rapport intérieur C. E. A., juin 1955.
- [10] HOLDER J.
Rapports intérieurs C. E. A., juin-juillet 1957.
- [11] SAUTERON J.
Influence du mode de préparation du trioxyde UO_3 sur sa
surface spécifique.
Note C. E. A., n° 326.
- [12] WATSON L. C.
C. R. L. 45, novembre 1957.
- [13] HUET H.
Rapport intérieur C. E. A., février 1957.
- [14] Anonyme
Brevet suédois n° 150, 157.
Brevet français Gr 12 Cl2, n° 1 129 887.
Brevet international B01d, C01f.
- [15] GELIN R., MOGARD H. et NELSON B.
Conférence de Genève, 1958, 15/P/179.

- [16] HOLDER J.
Rapport intérieur C. E. A. , juillet 1956.
- [17] HOLDER J.
Brevet français n° 1 184 369, déposé le 15/10/57.
- [18] BACHELET, CHEYLAN, DOUIS et GOULETTE
Bull. Soc. Chimie, février 54, p. 173.
- [19] MELAINE L. A. , BULLWINKEL E. P. et HUGGINS J. C.
Première Conférence de Genève, 1955, 8/P/525.
- [20] BRAUN C.
Rapport intérieur C. E. A. , octobre 1960.
- [21] HERMANS M. E. A.
Deuxième Conférence de Genève, 1958, P/552.

FIN