

MASTER

469

412-6889
NP-6992

CENTRE D'ETUDE DE L'ENERGIE NUCLEAIRE
C. E. N.

31, RUE BELLIARD - BRUXELLES

Chimie
Ph. M. / Im.

Mol-Donk, juillet 1958.

R. 1514

- TRAITEMENT CHIMIQUE DES MINERAIS PAUVRES D'URANIUM -
EXTRACTION DE L'URANIUM DU PHOSPHATE TRICALCIQUE

Ph. MECHELYNCK

I. INTRODUCTION.

L'étude de la récupération de l'uranium à partir de minérais pauvres a fait l'objet de nombreux travaux. Parmi ceux-ci, un grand nombre traitent de l'extraction de l'uranium des phosphates naturels. Ceux-ci contiennent en effet des quantités variant généralement entre 100 et 500 p.p.m. d'uranium. La réserve mondiale en phosphate naturel étant immense, on dispose ainsi d'une source non négligeable d'uranium. Par contre, la faible teneur de ces minérais pose un problème économique fort complexe. Celui-ci ne peut être résolu que si l'on envisage le traitement du minéral dans un double but, la fabrication de phosphate soluble ou d'acide phosphorique et l'extraction de l'uranium.

II. EXTRACTION DE L'URANIUM.

Nous avons déjà examiné les différents procédés de récupération d'uranium à partir de phosphates naturels. Depuis lors, peu de modifications ont été apportées aux modes de traitement des minérais, mais il semble que

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

l'extraction liquide-liquide sur la solution obtenue après attaque du phosphate soit le procédé le plus économique.

Le schéma général du traitement de minerais est le suivant :

- 1) Dissolution du phosphate dans H_2SO_4 , HNO_3 ou H_3PO_4 .
- 2) Soit :
 - extraction de U par solvant,
 - fixation de U sur résines échangeuses d'ions,
 - adsorption de U sur carbone,
 - précipitation de U par des amines aliphatiques,
 - précipitation de U par HF, sous forme de UF_4 .
- 3) Réextraction et concentration de U.

Examinons plus en détail ces différents stades.

A. Dissolution du minéral.

Le mode d'attaque du minéral dépend des disponibilités en matière première ; on utilise généralement l'acide sulfurique comme agent de dissolution, celui-ci étant le plus courant. Le mode de dissolution dépend cependant du stade suivant de l'opération ; on a parfois avantage à utiliser les acides nitriques ou phosphoriques, particulièrement dans le cas de l'extraction de l'uranium par solvant où l'acide chlorhydrique empêche généralement l'extraction de l'uranium.

Le minéral est souvent grillé avant la dissolution pour détruire les matières organiques.

B. Extraction de l'uranium.

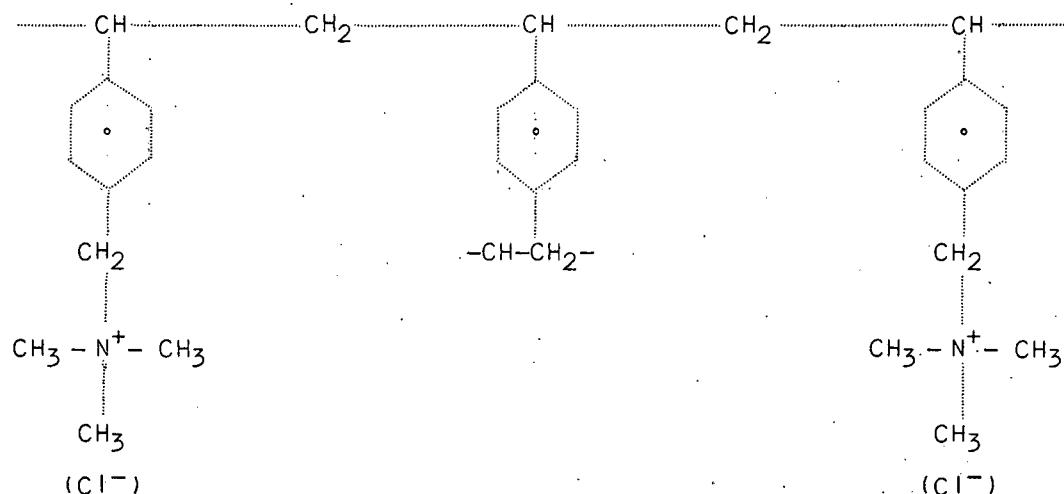
Nous n'examinerons ici que les deux principaux types d'extraction de l'uranium, la fixation sur résines échangeuses d'ions et l'extraction liquide-liquide.

Les travaux de la Conférence Internationale de Genève en 1955 (1) ont en effet montré leur importance pratique et économique par rapport aux autres

techniques telles que la précipitation ou l'adsorption de l'uranium, dans le cas du traitement des minerais pauvres.

1.- Fixation de l'uranium sur résines échangeuses d'ions.

Au milieu sulfurique, carbonique ou phosphorique, l'uranium se trouve sous forme de complexe anionique en solution. Un des complexes sulfuriques, par exemple, est le suivant : $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Ce complexe peut être fixé sur des résines fortement basiques du type suivant : (2)



On utilise couramment, parmi ces résines, l'amberlite IRA-400 ou le Dowex 1.

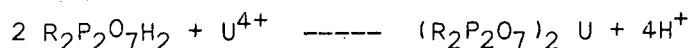
Les chlorures et les nitrates formant des complexes cationiques avec l'uranium, la fixation de l'uranium dans ces milieux, se fait avec un très mauvais rendement. Les ions chlorure et nitrate sont d'ailleurs utilisés comme éluants pour l'uranium. On constate d'ailleurs que lorsqu'on grille le minerai avec du chlorure de sodium (pour solubiliser le vanadium), l'adsorption de l'uranium sur la résine est de l'ordre du tiers de celle obtenue en l'absence de chlorures. (3).

Les phosphates peuvent être tolérés en quantité importante, mais au cours de l'élution, on en entraîne une grande quantité. Les opérations ultérieures peuvent alors parfois être rendues plus complexes. (3).

Un des avantages du procédé de fixation sur résine échangeuse d'ions a été exposé par Hollis et Mc Arthur (4), ainsi que par de nombreux auteurs. Il est possible d'extraire l'uranium sur résine en utilisant des paniers remplis de celle-ci plongeant dans la pulpe provenant de l'attaque du minéral (Procédé appelé : Resin in pulp ou R.I.P.). Il ne faut donc pas filtrer la solution avant la fixation.

2.- Extraction par solvant organique de l'uranium.

La plupart des procédés d'extraction de l'uranium par solvant organique utilisent comme solution de départ celle provenant de l'attaque sulfurique du minéral. Celle-ci est quelquefois remplacée par une attaque phosphorique ou nitrique. Il semble que ce soit le seul procédé qui permette de rendre le prix d'extraction de l'uranium de minérais très pauvres (de l'ordre de 100 p.p.m. d'U) compétitif avec celui de l'extraction de minérais plus riches (1.000 p.p.m. d'U et plus). Long, Ellis et Bailes (5) utilisent l'acide octylpyrophosphorique (O.P.P.A.) pour extraire l'uranium, suivant la réaction :



où $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$.

La réduction de l'uranium avant l'extraction est donc nécessaire. Les auteurs éliminent ensuite l'uranium par précipitation sous forme de UF_4 . La solution de départ contient de l'ordre de 100 p.p.m. d'uranium, le volume d'acide mis en jeu étant le plus faible possible.

D'autres auteurs (6) utilisent l'acide phosphorique dodécylique (D.D.P.A.) comme solvant. Dans ce cas, l'uranium est chassé de la phase organique par de l'acide chlorhydrique.

Plus récemment, Mouret (7), dans une étude critique des procédés d'extraction de l'uranium, conseille le procédé d'extraction par solvant (identique à celui décrit par Long, Ellis et Bailes) pour le traitement des phosphates naturels.

Ce même procédé peut d'ailleurs s'adapter aux solutions chlorhydriques d'uranium (8).

Une étude systématique des différents solvants organiques a été effectuée à Oak Ridge (9). Les solvants acides et neutres dérivent tous de l'acide phosphorique, les solvants basiques sont en général des amines aliphatiques.

En modifiant la longueur des chaînes et leurs ramifications, l'acidité ou le type d'anion, on arrive à séparer n'importe quel métal d'un autre. L'oxyde de trioctylphosphine donne par exemple, pour l'uranium, un coefficient d'extraction 100.000 fois plus grand que le tributylphosphate (T.B.P.). La limite d'application de ces solvants est due au fait que ceux-ci ne peuvent être obtenus qu'à des prix élevés.

C. Réextraction et concentration de l'uranium.

La récupération finale de l'uranium dépend des procédés d'attaque du minéral et de l'extraction. Lorsque l'uranium a été fixé sur résine échangeuse d'ions, nous avons vu que l'élution se faisait en milieu chlorhydrique ou nitrique. Le procédé est bien connu, il s'applique directement à la récupération de l'uranium à partir de minéraux.

Dans le cas de l'extraction par solvant, plusieurs modes de récupération sont possibles : la précipitation ou l'extraction en phase aqueuse. Le procédé le plus intéressant est certainement le lavage de la phase organique par un acide de concentration élevée. Les solvants doivent être récupérés et retraités avant recyclage.

III. CONCLUSIONS.

On peut conclure, par l'examen des différents procédés de traitement des minérais d'uranium, que le procédé par résine échangeuse d'ions ne peut s'appliquer aux solutions provenant de l'attaque chlorhydrique des phosphates. Seule, une attaque sulfurique ou phosphorique peut convenir. Dans le cas de l'extraction par solvant, les milieux sulfuriques ou phosphoriques sont les plus adéquats, mais on pourrait envisager la récupération à partir de solutions chlorhydriques. Le prix des solvants utilisés serait déterminant dans le calcul du prix de revient de l'opération. Il faut, en outre, dans le cas de l'extraction liquide-liquide, filtrer ou décanter la solution avant l'extraction.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Actes de la Conférence Internationale de Genève, août 1955, Vol. VIII -
Matériaux : Problèmes et techniques de préparation. - Séance 14 B.
 - (2) A. PREUSS et R. KUNIN -
Même référence - Communication P/527.
 - (3) R.R. GRINSTEAD, D.A. ELLIS, R.S. OLSON -
Même référence - Communication P/522.
 - (4) R.F. HOLLIS et C.K. Mc ARTHUR -
Même référence - Communication P/526.
 - (5) R.S. LONG, D.A. ELLIS, R.H. BAILES -
Même référence - Communication P/524.
 - (6) R.R. GRINSTEAD, K.B. SHAW, R.E. LONG -
Même référence - Communication P/523.
 - (7) P. MOURET, -
Energie nucléaire 75, n° 2, 20 (1956).
 - (8) Rapport CF - 57 - 6 - 61 (juin 1957).
 - (9) Chem. Eng. News 36, n° 16, 56 (avril 1958).
-