

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 484 989

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 13912

(54)

Procédé de séparation sélective de l'uranium et du molybdène contenus dans un solvant aminé.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 01 G 43/00, 39/00.

(22)

Date de dépôt..... 19 juin 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 24-12-1981.

(71)

Déposant : URANIUM PECHINEY UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72)

Invention de : Marcel Vanlaer.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Marcel Vanlaer,
28, rue de Bonnel, 69433 Lyon Cedex 03.

PROCEDE DE SEPARATION SELECTIVE DE L'URANIUM ET DU MOLYBDENE
CONTENUS DANS UN SOLVANT AMINE

La présente invention est relative à un procédé de séparation sélective
5 de l'uranium et du molybdène contenus dans un extrait provenant du traitement par extraction liquide-liquide au moyen d'un solvant aminé d'une solution résultant de l'attaque d'un minerai molybdo-uranifère consistant à effectuer une réextraction aqueuse de l'uranium contenu dans cet extrait en présence d'un oxydant et au moyen d'une solution acide d'un
10 chlorure alcalin suivie d'une réextraction du molybdène par traitement de l'extrait résiduel au moyen d'une solution de carbonate alcalin et recyclage du solvant aminé au niveau de l'extraction initiale.

Il est bien connu de l'homme de l'art de traiter les jus résultant de
15 l'attaque par l'acide sulfurique de minerais molybdo-uranifères par l'extraction liquide-liquide au moyen d'un solvant aminé. Au cours de cette opération, l'uranium et le molybdène passent du jus dans le solvant organique pour former ce qu'on appelle un extrait.

Il est aussi connu que l'on peut séparer l'uranium et le molybdène contenus dans cet extrait en procédant d'abord à une réextraction de l'uranium au moyen d'une solution aqueuse acide d'un sel alcalin tel qu'un
20 chlorure de sodium ou d'ammonium, de façon à obtenir une solution aqueuse d'uranium que l'on traite ensuite, soit par l'ammoniaque, soit par la magnésie, soit par le carbonate de sodium, soit encore par la chaux, pour
25 en précipiter l'uranate correspondant.

Puis, l'extrait résiduel, qui contient le molybdène, est à son tour soumis à une réextraction au moyen d'une solution alcaline telle que l'ammoniaque, le carbonate de sodium ou le carbonate d'ammonium, utilisés
30 seuls ou en mélange, et la solution aqueuse obtenue est alors également traitée par de la chaux ou une autre base, de façon à en isoler un composé molybdique.

Après ces deux réextractions, le solvant organique aminé est recyclé au
35 niveau de l'extraction initiale.

Un tel procédé présentait cependant l'inconvénient de conduire, lors du

traitement de minerais molybdo-uranifères, à la formation d'un complexe insoluble entre le molybdène et le solvant aminé, d'où apparition de crasses solides qui gênaient les transferts d'ions lors de l'extraction liquide-liquide initiale.

5

Mais, l'USP. 3 156 524 a montré que l'existence de ces crasses était due à la présence de molybdène sous forme molybdényle et qu'il suffisait d'ajouter un oxydant à l'extrait avant de procéder aux opérations de ré-extraction pour avoir le molybdène à l'état de molybdate et supprimer

10

ainsi l'inconvénient précité.

La demanderesse, expérimentant le procédé tel qu'enseigné par le brevet avec des solutions riches en molybdène, a constaté que la solution aqueuse d'uranium obtenue contenait des quantités relativement importantes de molybdène qui dépassaient, le plus souvent, la limite actuellement admise par les utilisateurs de concentrés d'uranium et qui est d'avoir un rapport pondéral :

15

$$\frac{\text{Mo}}{\text{U}} < 1400 \cdot 10^{-6}$$

Cet inconvénient était, d'ailleurs, d'autant plus marqué que la quantité de molybdène accompagnant l'uranium était grande. Or, la tendance actuelle est de chercher à valoriser au maximum les minerais et, donc, de mettre en oeuvre même ceux qui sont très chargés en impuretés. Il en est ainsi pour les minerais molybdo-uranifères. Cette évolution se remarque si l'on se réfère à l'USP. 3 156 524 où les solutions résultant de l'attaque, et qui figurent dans l'exemple 1, contiennent U_3O_8 1,85 g/l et Mo 0,058 g/l, c'est-à-dire $\frac{\text{Mo}}{\text{U}} = 3,8 \%$, alors que l'on recherche actuellement à traiter des minerais conduisant à des solutions dans lesquelles le rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{U}}$ peut être supérieur à 100 %.

20

25

30

La présente invention porte sur le traitement, entre autres, de solutions riches en molybdène et permet d'avoir une séparation sélective, c'est-à-dire d'obtenir, lors de la réextraction de l'uranium, une solution aqueuse dans laquelle le rapport :

$$\frac{\text{Mo}}{\text{U}} < 1400 \cdot 10^{-6}$$

35

Elle est caractérisée en ce que l'on ajoute un oxydant à la solution acide de chlorure alcalin avant que cette dernière soit mise en contact avec l'extrait.

La demanderesse a, en effet, constaté avec surprise que la sélectivité de la séparation était notablement améliorée lorsque l'oxydant était préalablement additionné à la solution de réextraction avant la mise en contact avec l'extrait par rapport à celle obtenue en utilisant la technique de
5 l'USP. 3 156 524 et qui consiste à ajouter l'oxydant à l'extrait puis, à le mettre en contact avec la solution de réextraction tout en sachant que, dans ce dernier cas, l'oxydant n'a pour seule fonction que de supprimer les crasses et non de jouer un rôle quelconque sur la sélectivité.

10 De plus, la demanderesse a également constaté que, de préférence, l'eau oxygénée à la différence des chlorates, chlore et autres oxydants, présentait cette faculté d'améliorer la sélectivité et que, de plus, la quantité à mettre en oeuvre était relativement faible et en général inférieure à 50 g/kg U à récupérer et ce, pour une valeur du rapport $\frac{Mo}{U}$ dans l'extrait qui peut
15 atteindre 200 %.

Le stade de la réextraction de l'uranium se fait au moyen de mélangeurs-décanteurs dans lesquels circulent à contre-courant le solvant aminé chargé en uranium et molybdène et la solution de chlorure alcalin qui s'enrichit
20 progressivement en uranium au cours de son contact avec le solvant.

De préférence, l'invention utilise une batterie de plusieurs mélangeurs-décanteurs et l'oxydant est mélangé à la solution de réextraction avant que cette dernière exerce sa fonction vis-à-vis du solvant aminé, c'est-à-dire
25 que l'oxydant intervient au niveau de tous les mélangeurs-décanteurs.

Toutefois, en variante, il est également possible d'introduire l'oxydant dans le circuit de la solution aqueuse de réextraction soit entre le premier et le deuxième mélangeur-décanteur, soit entre deux quelconques mélangeurs-décanteurs.
30

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la figure unique sur laquelle on peut voir un réacteur d'attaque A alimenté en minerai et en réactifs d'attaque R_1 . De cet appareil sort une suspension L_0 qui, par filtration en B, donne un résidu solide S_1 éliminé du circuit et une liqueur L_1
35 soumise à une extraction liquide-liquide en C au moyen d'un solvant aminé L_2 , de sorte qu'on obtient un raffinat aqueux L_3 susceptible d'être traité

- pour en récupérer certains éléments et d'un extrait L_4 que l'on envoie au stade de la réextraction de l'uranium en D, constitué dans le cas présent par trois mélangeurs-décanteurs D_1 , D_2 , D_3 . Dans ces trois appareils, L_4 est mis en contact avec une liqueur L_5 composée d'une solution aqueuse
- 5 acide de chlorure de sodium à laquelle on a ajouté de l'eau oxygénée. Au cours de sa circulation, L_4 abandonne progressivement l'uranium qu'elle contient pour donner une liqueur L_6 contenant l'essentiel du molybdène et qui est traitée en E par une solution aqueuse de carbonate de soude L_7 pour donner une liqueur aqueuse de molybdène L_8 et un solvant aminé L_9
- 10 que l'on peut recycler à l'extraction initiale C avec un solvant pur L_2 , tandis que L_5 s'enrichit en uranium au cours de son passage en D_3 , D_2 , D_1 pour donner une solution aqueuse L_{10} prête à être transformée en concentré uranifère par précipitation par une base.
- 15 Les exemples qui suivent montrent l'intérêt du procédé de l'invention quant à la sélectivité de la séparation uranium-molybdène.

EXEMPLE 1

- Un extrait résultant d'une extraction par un solvant du type aminé tertiaire contenant 2 g/l d'uranium et 2 g/l de molybdène, a été soumis à une
- 20 réextraction par une solution aqueuse contenant 1,5 molécule gramme de NaCl par litre et 0,1 molécule gramme par litre de H_2SO_4 , dans laquelle on a ajouté préalablement à tout contact avec l'extrait, 30 g d'eau oxygénée par kilogramme d'uranium à récupérer.

- 25 La solution aqueuse issue de cette réextraction contient des quantités d'uranium et de molybdène dans le rapport $\frac{Mo}{U} = 496.10^{-6}$.

- Une autre expérience est réalisée dans les mêmes conditions, mais sans
- 30 ajouter d'eau oxygénée. Le rapport $\frac{Mo}{U}$ obtenu est alors de 2770.10^{-6} .

Cet exemple montre l'influence de l'oxydation sur la sélectivité de la séparation uranium-molybdène.

35 EXEMPLE 2

Un extrait résultant d'une extraction par solvant aminé contenant 1,7 g/l d'uranium et 1,5 g/l de molybdène est mis en contact sous agitation avec une solution aqueuse de réextraction contenant 80 g/l de NaCl, 20 g/l de

Na_2SO_4 et la quantité d' H_2SO_4 suffisante pour avoir un pH de 2.

Dans un premier essai, on ajoute à la solution aqueuse de réextraction 0,3 cc d'une solution de NaClO_3 à 34 g/l.

5

Dans un deuxième essai, on ajoute 0,3 cc d'eau oxygénée à 34 g/l, ce qui correspond à une quantité d'oxygène actif sensiblement la même dans les deux cas.

- 10 Les solutions aqueuses d'uranium obtenues présentent respectivement un rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{U}}$ égal à $1800 \cdot 10^{-6}$ et $900 \cdot 10^{-6}$.

Ceci montre que la nature de l'oxydant en vue d'améliorer la sélectivité de la séparation intervient et que l'eau oxygénée est préférable au chlorate.

15

EXEMPLE 3

- Dans un premier essai mené dans les conditions de l'invention, un litre d'un extrait contenant 3,6 g/l d'uranium et 1,6 g/l de molybdène est mis en contact sous agitation avec 0,1 litre d'une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant 80 g/l de NaCl , 20 g/l de Na_2SO_4 , 0,5 g/l de H_2SO_4 et 0,5 g/l de H_2O_2 .

20

- Dans un deuxième essai, 1 litre du même extrait aminé à 3,6 g/l d'uranium et 1,6 g/l de molybdène est dans un premier temps traité avec la même quantité d'eau oxygénée, soit 50 mg de H_2O_2 par litre d'extrait, puis mis en contact avec 0,1 litre d'une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant 80 g/l de NaCl , 20 g/l de Na_2SO_4 et 0,5 g/l de H_2SO_4 .

25

- 30 Les solutions aqueuses d'uranium obtenues présentent respectivement un rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{U}}$ égal à $540 \cdot 10^{-6}$ dans le premier essai et $1960 \cdot 10^{-6}$ dans le deuxième essai.

Ceci montre que l'efficacité de l'eau oxygénée est meilleure quand celle-ci est ajoutée à la solution acide de chlorure alcalin avant que cette dernière soit mise en contact avec l'extrait.

35

EXEMPLE 4

1 l/h d'un extrait contenant 3,6 g/l d'uranium et 1,7 g/l de molybdène provenant de l'extraction liquide-liquide de la solution d'attaque sulfurique d'un minerai molybdo-uranifère par une solution à 0,1 molécule gramme de trilaurylamine dans du kérosène, est traité à contre-courant dans une batterie de trois mélangeurs-décanteurs par 0,13 l/h d'une solution aqueuse contenant 80 g/l de NaCl, 20 g/l de Na_2SO_4 et 1 g/l de H_2SO_4 .

On introduit dans la solution aqueuse entre D_1 et D_2 , 0,005 l/h d'une solution de H_2O_2 à 10 g/l. La solution aqueuse L_{10} de chlorure d'uranyle sortant de D_1 contient 27,5 g/l d'uranium et 11 mg/l de molybdène, soit un rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{U}}$ de $400 \cdot 10^{-6}$.

La présente invention trouve son application dans tous les traitements de minerais molybdo-uranifères par attaque à l'acide sulfurique et extraction au moyen d'un solvant aminé et dans lesquels on veut améliorer la sélectivité de la séparation U-Mo lors de la réextraction de l'uranium par une solution aqueuse à base de chlorure alcalin.

REVENDICATIONS

- 1°/ - Procédé de séparation sélective de l'uranium et du molybdène contenus dans un extrait provenant du traitement par extraction liquide-liquide au moyen d'un solvant aminé d'une solution résultant de l'attaque par l'acide sulfurique d'un minerai molybdo-uranifère comprenant une réextraction aqueuse de l'uranium contenu dans cet extrait au moyen d'une solution acide d'un chlorure alcalin suivie d'une réextraction du molybdène par traitement de l'extrait résiduel au moyen d'une solution de carbonate alcalin et recyclage du solvant, caractérisé en ce que, pour avoir une séparation sélective, on ajoute un oxydant à la solution acide de chlorure alcalin avant que cette dernière soit mise en contact avec l'extrait.
- 2°/ - Procédé de séparation selon revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydant utilisé est une solution d'eau oxygénée.
- 3°/ - Procédé de séparation selon revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse résultant de l'attaque contient des quantités de molybdène telles que le rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{U}}$ peut atteindre 200 %.
- 4°/ - Procédé de séparation selon revendication 1, caractérisé en ce que la réextraction de l'uranium s'effectue au moyen de plusieurs mélangeurs-décanteurs dans lesquels le solvant organique et la solution acide de chlorure alcalin s'écoulent à contre-courant.
- 5°/ - Procédé de séparation selon revendication 4, caractérisé en ce que l'eau oxygénée est ajoutée à la solution acide de chlorure alcalin entre deux des mélangeurs-décanteurs.

PL. UNIQUE

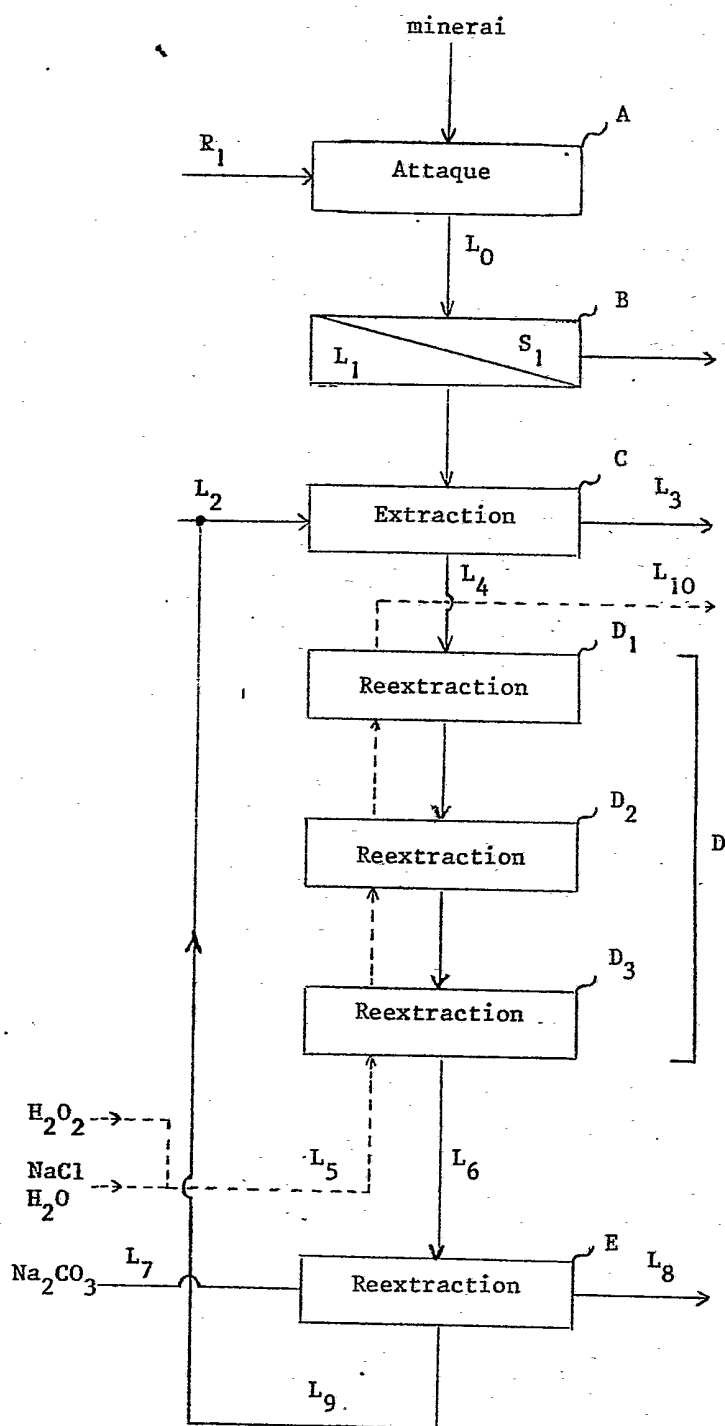


FIG. 1