

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

2 471 417

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 25165

(54) Procédé d'élimination du molybdène de solutions d'uranium.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 22 B 60/02, 3/00.

(22) Date de dépôt..... 27 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 14 décembre 1979, n° 103 441.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

(71) Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Harry Eugene Gardner.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

L'invention se rapporte à l'affinage de l'uranium et plus particulièrement à l'élimination du molybdène de liqueurs contenant de l'uranium.

Certains minerais d'uranium se trouvent dans des dépôts sableux profonds en faible concentration pour lesquels l'ouverture directe de mine est techniquement difficile et inadmissible du point de vue rentabilité. Ces dépôts peuvent souvent être extraits par des techniques de lixiviation suivant lesquelles une solution d'un carbonate alcalin, par exemple de carbonate d'ammonium ou de carbonate de sodium contenant un oxydant tel que le bioxyde d'hydrogène, est pompée vers le bas de puits forés dans la formation contenant de l'uranium. L'oxydant rend l'uranium soluble dans la solution de carbonate alcalin et la solution enrichie en uranium est repompée à la surface pour permettre la récupération de l'uranium par échange d'ions ou par un procédé analogue.

Le souci de rentabilité exige que la solution de lixiviation soit recyclée après récupération de l'uranium et, en conséquence, diverses impuretés s'accumulent dans la solution de lixiviation recyclée. La plus nuisible de ces impuretés couramment trouvées est le molybdène dont il a été observé qu'il accélère la décomposition du bioxyde d'hydrogène avant qu'il puisse être utilisé dans le processus de lixiviation. Il est donc souhaitable d'éliminer le molybdène de la solution de lixiviation sans modifier la composition des carbonates et bicarbonates alcalins nécessaires pour la lixiviation et le molybdène étant une impureté de l'uranium produit, il est aussi souhaitable de séparer le molybdène de ce dernier. Il n'a existé jusqu'à présent aucune méthode d'élimination du molybdène de la solution qui a donné des bons résultats sans modifier la composition chimique de la solution à un point tel qu'elle ne pouvait pas être recyclée dans le processus de lixiviation.

Il a été découvert qu'une composition réactionnelle de plomb qui apporte des ions de plomb à la solution peut être utilisée pour précipiter le molybdène de cette dernière. Le traitement peut être appliqué à la

solution à base de carbonate alcalin de lixiviation de l'uranium contaminé par le molybdène lors de son pompage du puits d'extraction et avant son envoi dans une colonne d'extraction par échange d'ions pour en éliminer l'uranium.

5 Ce processus élimine le molybdène de la liqueur de lixiviation avant son recyclage dans le puits et donc empêche l'accumulation de molybdène qui sinon se produirait avec, pour conséquence, la décomposition du bioxyde d'hydrogène utilisé en oxydant.

10 L'élimination du molybdène de l'uranium est une étape importante de purification lorsqu'un oxydant différent tel que de l'oxygène gazeux sous pression qui est utilisé ne se détériore pas en présence de molybdène de la même manière que le bioxyde d'hydrogène. Dans ces cas, le processus de 15 précipitation de l'ion plomb afin d'éliminer le molybdène est utilisé de préférence avec une solution plus concentrée d'uranium obtenue sous forme d'éluat du traitement de la résine du processus d'échange d'ions avec un éluant tel que le chlorure d'ammonium.

20 Le composé réactionnel à base de plomb peut être choisi dans le groupe consistant en l'oxyde de plomb, le chlorure de plomb, le nitrate de plomb, l'acétate de plomb, le sulfate de plomb, le carbonate de plomb et l'hydroxyde de plomb. Parmi ces composés, l'oxyde de plomb est le plus 25 avantageux. L'oxyde de plomb existe sous plusieurs formes solides, selon les conditions chimiques et physiques dans lesquelles il est préparé. Certaines formes ont la particularité d'être passives en contact avec l'eau et de réagir très lentement avec les ions molybdate. D'autres 30 formes, en particulier le produit dénommé communément oxyde de plomb "fumé", sont très actives chimiquement et réagissent de manière qui convient bien avec les ions molybdate. Il est important d'utiliser une forme d'oxyde de plomb qui réagisse chimiquement dans le cadre de 35 l'invention.

Le composé de plomb additionné doit donner au moins 90 % de la quantité d'ions de plomb stoechiométriquement nécessaires pour réagir avec le molybdène présent pour former le molybdate de plomb insoluble. Lorsque l'oxyde de

plomb est le composé utilisé, il est préférable qu'il soit présent au moins à 100 % de la quantité stoechiométrique. Des quantités plus grandes de ce composé accélèrent la réaction jusqu'à un certain point et le spécialiste de la purification du minerai est capable de déterminer la quantité optimale de ce composé pour un minerai particulier et un composé particulier de plomb. La température n'a pas une grande importance dans le processus de l'invention. Il peut se dérouler avantageusement à la température ambiante, mais une température descendant jusqu'au point de gel de 0°C peut être utilisée, de même que des températures élevées qui ne provoquent pas de décomposition. Le pH de la solution n'a pas une importance déterminante, il est préférable qu'il soit maintenu entre 6 et 12. Il faut que la solution soit agitée en continu pendant l'addition du composé de plomb et de la réaction en cours.

Les exemples qui vont suivre sont destinés à bien faire comprendre l'invention, mais ne sauraient en aucun cas la limiter.

20 EXEMPLE 1

L'échantillon traité consistait en deux litres de liqueur de lixiviation d'un puits d'extraction d'uranium. Il contenait 0,2 g/l de U_3O_8 et 0,2 g/l de molybdène. Deux grammes d'oxyde de plomb réactionnel ont été ajoutés et l'échantillon a été agité dans les conditions ambiantes pendant 4 heures, puis filtré. Le filtrat ne contenait que 0,013 g/l de molybdène. Cette élimination de 85 % du molybdène présent a été obtenue avec 215 % de la quantité stoechiométrique du PbO nécessaire pour réagir avec la totalité du molybdène présent pour former du $PbMoO_4$.

EXEMPLE 2

L'échantillon traité de cet exemple consistait en 100 ml d'éluat d'une colonne d'échange d'ions. Il contenait 5,6 g/l de U_3O_8 et 0,6 g/l de molybdène. 0,2 g d'oxyde de plomb réactionnel a été ajouté à l'échantillon qui a été agité pendant 6 heures dans des conditions ambiantes, puis filtré. Le filtrat ne contenait que 0,0036 g/l de molybdène. Cette élimination de 99,4 % du molybdène présent a été obtenue avec 143 % de la quantité stoechiométrique du PbO

nécessaire à réagir avec la totalité du molybdène présent pour former du PbMoO₄.

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, le procédé de l'invention a été testé dans un système à écoulement continu. Trois bêchers maintenus sous agitation et à ajutage à trop-plein ont été montés en série. L'éluat traité d'échange d'ions contenait 0,42 % de U₃O₈, 0,091 % de molybdène, 0,0011 % de PO₄ et 3,4 % de Cl et son pH était égal à 8,4. L'éluat était pompé en continu dans le premier bêcher et on l'a laissé s'écouler dans les deux autres. De l'oxyde de plomb réactionnel a été ajouté au premier bêcher toutes les 15 minutes. Les conditions et les résultats de deux cycles sont énumérés dans les tableaux ci-dessous. Dans un troisième cycle, 150 % de la quantité stoechiométrique du PbO nécessaire à réagir avec la totalité du molybdène présent pour former du PbMoO₄ ont été ajoutés. Les seconde et troisième phases, dont les temps d'immobilisation étaient de 3,4 et 5,4 heures, ont provoqué l'élimination de 97,6 et 99,5 % du molybdène, respectivement.

Dans le cycle IIIb, 130 % de la quantité stoechiométrique de PbO ont été ajoutés. Le débit a été diminué et l'agitation, intensifiée. Dans les trois phases dans lesquelles les temps d'immobilisation étaient, respectivement, de 1,7, 3,1 et 6,5 heures, les pourcentages d'élimination du molybdène étaient de 97,8 %, 99,1 % et 99,8 %, respectivement.

TABLEAU 1ère PARTIE

Cycle n°	Débit de l'éluat ml/mm	PbO ajouté g/15 min	Durée de l'opéra- tion,heures	Volume de l'éluat, litres	Total PbO, grammes
III a	30	1,425	8,0	14,4	45,6
III b	25	1,038	7,0	10,5	29,1

TABLEAU 2ème PARTIE

Cycle n°	Temps total d'immobilisation, heures	Filtrat, %Mo		
		1	2	3
III a	1,42	3,42	5,38	0,0074 0,0022 0,0005
III b	1,71	4,11	6,46	0,0020 0,0008 0,0002

EXEMPLE 4

L'échantillon traité consistait en 100 ml de liqueur de lixiviation provenant d'un puits d'extraction d'uranium. Il contenait 0,2 g/l de U_3O_8 et 0,2 g/l de molybdène. Un total de 0,168 g de $PbCl_2$ a été ajouté et l'échantillon a été soumis à agitation dans des conditions ambiantes pendant 2 heures, puis filtré. Le filtrat ne contenait que 0,0089 g/l de molybdène. Cette élimination de 95,5 % du molybdène présent a été obtenue avec 276 % de la quantité stoechiométrique de $PbCl_2$ nécessaire pour réagir avec la totalité du molybdène présent de manière à former du $PbMoO_4$.

EXEMPLE 5

L'échantillon traité consistait en 100 ml de liqueur de lixiviation provenant d'un puits d'extraction d'uranium. Il contenait 0,2 g/l de U_3O_8 et 0,2 g/l de molybdène. Un total de 0,5 g d'acétate de plomb a été ajouté et l'échantillon a été soumis à agitation dans des conditions ambiantes pendant 16 heures, puis filtré. Le filtrat ne contenait que 0,0076 g/l de molybdène. Cette élimination de 96,4 % du molybdène présent a été obtenue avec 600 % de la quantité stoechiométrique d'acétate de plomb nécessaire à réagir avec la totalité du molybdène présent pour former du $PbMoO_4$.

L'oxyde de plomb utilisé dans l'exemple 1 était du type réactionnel, qualité A.C.P., vendu par la société Baker Chemical Co. L'oxyde de plomb utilisé dans les exemples 2 et 3 était de l'oxyde de plomb fumé, qualité commerciale, vendu par la société National Lead Co.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élimination du molybdène d'une solution contenant de l'uranium, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à ladite solution sous agitation une quantité suffisante d'un composé réactif de plomb pour apporter au moins 90 % de la quantité stoechiométrique de l'ion plomb nécessaire pour réagir en totalité avec le molybdène présent pour former un molybdate insoluble de plomb, puis à poursuivre ladite réaction avec agitation jusqu'à ce que le pourcentage souhaité du molybdène présent ait réagi avec l'ion plomb.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé de plomb est choisi dans le groupe comprenant l'oxyde de plomb, le chlorure de plomb, le nitrate de plomb, l'acétate de plomb, le sulfate de plomb, le carbonate de plomb et l'hydroxyde de plomb.

3. Procédé d'élimination du molybdène d'une solution contenant de l'uranium, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à ladite solution sous agitation une quantité suffisante d'oxyde réactionnel de plomb pour apporter au moins 100 % de la quantité stoechiométrique de l'ion plomb nécessaire pour réagir totalement avec le molybdène présent afin de former du molybdate de plomb insoluble, et à poursuivre ladite réaction sous agitation jusqu'à ce que le pourcentage souhaité du molybdène présent ait réagi avec l'ion plomb.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que ladite solution est une solution de carbonate alcalin.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que ladite solution est une solution de carbonate alcalin, et plus particulièrement d'un carbonate choisi dans le groupe consistant en le carbonate d'ammonium et le carbonate de sodium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que le pH de ladite solution est compris entre environ 6 et environ 12.