

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 475 065**

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

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

**N° 80 02879**

Se référant : au brevet d'invention n° 79 19910 du 27 juillet 1979.

(54) Procédé d'attaque oxydante d'un minéral uranifère par une liqueur carbonatée.

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

(22) Date de dépôt ..... 5 février 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° 32 du 7-8-1981.

(71) Déposant : ALUMINIUM PECHINEY, résidant en France.

(72) Invention de : Pierre Maurel et François Nicolas.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Gaucherand, Pechiney Ugine Kuhlmann,  
28, rue de Bonnel, 69433 Lyon Cedex 03.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

PROCEDE D'ATTAQUE OXYDANTE D'UN MINERAI URANIFERE  
PAR UNE LIQUEUR CARBONATEE

La présente addition concerne un procédé continu d'attaque oxydante  
5 d'un minerai uranifère par une liqueur aqueuse de recyclage contenant  
en solution des carbonate et bicarbonate alcalins ainsi que de l'uranium  
à une concentration proche de la limite de sa solubilité à la tempéra-  
ture d'attaque, et de récupération de l'uranium précipité au sein de la  
phase solide restant après l'attaque.

10

Depuis longtemps déjà, il est connu de réaliser préférentiellement l'at-  
taque alcaline de minerais uranifères renfermant des carbonates alcali-  
no-terreux tels que carbonates de calcium et de magnésium en quantité  
élevée, par l'intermédiaire d'une liqueur aqueuse de bicarbonate et car-  
15 bonate de sodium, d'autant plus concentrée en ces deux composants que le  
minerai est plus réfractaire.

L'attaque est généralement effectuée en un milieu oxydant obtenu par  
exemple par insufflation d'oxygène libre dans le milieu réactionnel  
20 chaud afin de permettre l'oxydation de l'uranium et sa solubilisation,  
mais aussi assurer l'oxydation des sulfures d'impuretés et des matières  
organiques présentes dans le mineraï.

Selon la littérature spécialisée, la concentration en réactifs de la li-  
queur d'attaque est généralement faible, ce qui conduit, dans le cas de  
25 l'attaque d'un mineraï uranifère réfractaire, à un rendement de solubili-  
sation de l'uranium généralement médiocre.

Un moyen connu pour augmenter le rendement de solubilisation est d'utili-  
30 ser une liqueur d'attaque ayant des concentrations en réactifs plus éle-  
vées. Dans ce cas, la liqueur recueillie après l'attaque dispose encore  
d'une grande quantité d'ions  $\text{CO}_3^{=}$  et  $\text{HCO}_3^{-}$  n'ayant pas réagi, dont la  
présence est d'autant plus gênante lors de l'extraction ultérieure de  
l'uranium et lors de l'élimination des impuretés solubilisées dans la li-  
queur provenant de l'attaque du mineraï, que les concentrations en ces  
35 ions sont plus élevées, car la liqueur provenant de l'attaque du mineraï  
uranifère est ensuite traitée par une méthode usuelle en vue d'en extraire  
l'uranium.

Généralement, la liqueur après attaque est traitée au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium pour précipiter l'uranium sous la forme d'uranate de sodium, et cette précipitation, pour être satisfaisante, nécessite une teneur en NaOH suffisante à l'état libre après la transformation complète des ions  $\text{HCO}_3^-$  présents dans la liqueur, en ions  $\text{CO}_3^{=}$ . Mais, il est bien connu de l'homme de l'art que l'augmentation de la teneur en ions  $\text{CO}_3^{=}$  dans ladite liqueur provoque une augmentation importante de la solubilité de l'uranium dans le milieu, ce qui diminue la quantité d'uranate de sodium qui peut être recueillie par précipitation. Puis, la liqueur mère appauvrie en uranium, mais contenant les impuretés solubilisées au cours de l'attaque, est soumise à un traitement de purification et de régénération avant d'être recyclée à l'attaque dudit "mineraï". Un tel traitement a été décrit par la demanderesse dans la demande de brevet français 77 30176 du 30 Septembre 1977 et les additions 78 24843 et 15 78 24844 du 18 Août 1978. Ce traitement consiste à traiter la liqueur provenant de l'attaque et appauvrie en uranium, à une température au plus égale à l'ébullition, par la quantité de chaux nécessaire pour transformer en hydroxyde de sodium les carbonates présents, puis à effectuer la séparation d'un précipité composé, pour l'essentiel, de carbonate de calcium et de sels organiques et inorganiques de calcium, et de la liqueur enrichie en hydroxyde de sodium, à concentrer cette liqueur jusqu'à la précipitation du sulfate de sodium, et à récupérer une liqueur riche en hydroxyde de sodium dont une partie est recyclée à la précipitation de l'uranate de sodium et l'autre partie est carbonatée par sa mise en contact avec du gaz carbonique et recyclée à l'attaque du mineraï. Si la liqueur d'attaque est concentrée en réactifs, la liqueur après attaque, appauvrie en uranium, nécessite pour sa purification et sa régénération avant recyclage, la mise en oeuvre de quantités importantes de chaux pour la caustification totale et une consommation élevée en  $\text{CO}_2$  pour la régénération de la liqueur recyclée. Si la liqueur issue de l'attaque est destinée à être traitée sur une résine échangeuse d'ions en vue de récupérer l'uranium, la présence de quantités importantes d'ions  $\text{CO}_3^{=}$  et  $\text{HCO}_3^-$  dans la liqueur, gêne fortement, ou peut même rendre impossible la fixation de l'uranium sur la résine.

35

Dès lors, il apparaît, dans les procédés décrits dans la littérature spécialisée, une antinomie entre les conditions de solubilisation de l'uranium par la liqueur d'attaque et les conditions de restitution de cet uranium

par cette liqueur après attaque. Enfin, la présence dans les liqueurs de matières organiques solubilisées à l'attaque, provoque la formation de complexes uranifères dont certains ne sont pas solubles lors du lavage de la fraction solide stérile, et qui, de ce fait, sont entraînés avec 5 cette fraction en diminuant le rendement de récupération de l'uranium.

En raison de tous ces inconvénients, la demanderesse, dans sa demande principale de brevet n° 79 19910 du 27 Juillet 1979, a décrit un procédé d'attaque en continu de minerai uranifère sous une forme divisée, en présence 10 d'un oxydant dans le milieu réactionnel, au moyen d'une liqueur aqueuse de carbonate et bicarbonate alcalins dans les conditions de concentration, de température et de pression provoquant la solubilisation de l'uranium présent dans le minerai, comportant la récupération d'une suspension 15 d'une phase solide dans une phase liquide, la séparation de cette phase solide de la phase liquide qui consiste en ce que :

- a) la liqueur d'attaque est constituée par la phase liquide contenant en solution des carbonate et bicarbonate alcalins ainsi que de l'uranium à une concentration proche de la limite de sa solubilité à la température d'attaque, séparée de la suspension provenant de l'attaque, réajustée en réactifs d'attaque et recyclée à l'attaque du minerai ;
- b) l'uranium du minerai est solubilisé pendant l'attaque qui est effectuée à une température inférieure à 300°C par la liqueur d'attaque, dans laquelle l'uranium se maintient en état de saturation puis est immédiatement reprécipité dans le milieu d'attaque ;
- c) la suspension recueillie après l'attaque est refroidie à une température toujours supérieure à 40°C ;
- d) la phase solide, séparée de la suspension provenant de l'attaque et constituée par les stériles et de l'uranium précipité, est traitée au moyen d'une liqueur aqueuse pour, d'une part, récupérer la liqueur d'imprégnation provenant de l'attaque et, d'autre part, redissoudre 30 l'uranium précipité ;
- e) la suspension résultant de la redissolution de l'uranium est soumise à une séparation en une fraction solide qui, après lavage, est constituée par les stériles et une liqueur uranifère valorisable.

35

Alors que les procédés antérieurs consistaient à solubiliser dans la liqueur d'attaque l'uranium et une partie des impuretés contenues dans le minerai, puis, après l'élimination des stériles, à traiter la liqueur uranifère pour en extraire l'uranium, le procédé décrit dans la demande

principale de brevet se révèle être à l'opposé de la technique antérieure, puisqu'il consiste à solubiliser puis à précipiter dans le milieu d'attaque l'uranium, à le sortir du milieu d'attaque avec les stériles sous la forme d'une phase solide, puis à séparer l'uranium des stériles 5 par sa redissolution dans une liqueur aqueuse appropriée.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'après avoir effectué l'attaque du minerai, le refroidissement de la suspension résultant de l'attaque, la séparation des phases solide et liquide de cette suspension, le traitement 10 de la phase solide qui consistait en la redissolution par une liqueur aqueuse de l'uranium précipité à l'attaque, et en la récupération de la liqueur d'imprégnation, enfin, en la séparation des phases solide et liquide de la suspension résultant de la redissolution de l'uranium, il était intéressant d'effectuer en deux étapes le lavage de la phase solide 15 résultant de cette dernière séparation, la première étape consistant à traiter cette phase solide par une solution aqueuse de recyclage faiblement chargée en uranium, puis une deuxième étape consistant àachever le lavage par de l'eau.

20 La demanderesse a pu constater, en effet, que la réalisation du lavage en deux étapes permet, à l'égard de la demande principale de brevet, de diminuer d'une manière conséquente la quantité d'eau introduite dans le cycle de traitement du minerai, sans provoquer une augmentation des pertes en uranium dans les stériles, après leur lavage.

25 Selon l'invention, la fraction solide résultant de la séparation des phases solide et liquide provenant de la redissolution de l'uranium est soumise, comme cela a déjà été dit, à un lavage en deux étapes.

30 La première étape de lavage de ladite fraction solide est généralement réalisée au moyen d'une solution aqueuse de recyclage provenant du traitement de la liqueur uranifère de production issue de la séparation postérieure à la redissolution de l'uranium après que cette liqueur uranifère de production ait été soumise à un procédé de restitution des ions uranifères par un moyen connu de l'homme de l'art, tel que précipitation, extraction par solvant, extraction par échange d'ions, etc...

Avant la mise en oeuvre du procédé de restitution de l'uranium, il peut être avantageux de faire subir à cette liqueur uranifère de production un

traitement de décomposition thermique des ions bicarbonatés en solution, pour que, lors de l'extraction de l'uranium par précipitation basique, la consommation du réactif utilisé pour cette précipitation soit plus faible.

5

Après cette précipitation, la liqueur, appauvrie en uranium, constitue la solution aqueuse de recyclage utilisée dans la première étape de lavage de la fraction solide.. Elle peut être employée telle quelle, ou bien subir préalablement divers traitements tels que, par exemple, caustification, épuration en molybdène, en vanadium, épuration en ions sulfates et carbonatation.

Cette solution aqueuse de recyclage destinée à la première étape de lavage de la fraction solide renferme du carbonate de sodium, éventuellement du bicarbonate de sodium, du sulfate de sodium et une teneur en uranium généralement faible.

La composition quantitative de cette liqueur de recyclage destinée à la première étape de lavage est de 5 g/l à 170 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$  et, de préférence, de 10 g/l à 60 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$ , de 90 g/l à 0 g/l et, de préférence, de 75 g/l à 10 g/l de  $\text{HCO}_3^{-}$ , tandis que la teneur en uranium doit être la plus faible possible, généralement inférieure à 1 g/l mais, de préférence, inférieure à 0,05 g/l.

25 La liqueur sortant de la première étape de lavage, contenant la majeure partie de la liqueur d'imprégnation de la fraction solide est recyclée à l'attaque du minerai.

La deuxième étape de lavage de la fraction solide issue de la première étape de lavage est réalisée par déplacement de la liqueur d'imprégnation au moyen d'eau.

La liqueur provenant de la deuxième étape de lavage est alors recyclée dans le circuit, de préférence à la redissolution de l'uranium. La composition quantitative de la liqueur provenant de la deuxième étape de lavage peut varier entre 5 g/l et 45 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$ , entre 0 g/l et 80 g/l de  $\text{HCO}_3^{-}$ , mais, de préférence, entre 10 g/l et 30 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$ , et de 10 g/l à 40 g/l de  $\text{HCO}_3^{-}$ .

Comme cela a déjà été décrit dans la demande principale, l'attaque oxydante des minerais uranifères s'effectue en présence d'un oxydant. En général, cet oxydant est de l'oxygène insufflé dans le milieu réactionnel, sous forme d'air enrichi en oxygène, ou encore d'oxygène seul. La 5 pression partielle de l'oxygène dans le réacteur est comprise entre 0,1 et 40 bars, mais, de préférence, entre 5 et 15 bars.

Mais, le milieu oxydant de l'attaque du minerai uranifère peut être également obtenu par introduction d'un agent oxydant liquide ou solide dans 10 les conditions normales, tels que par exemple du permanganate de potassium, du bioxyde de sodium ou du persulfate de sodium.

La liqueur aqueuse d'attaque, qui est une liqueur recyclée, est constituée en partie par la phase liquide séparée de la suspension provenant de l'attaque du minerai uranifère. L'expérience a montré que, lorsque l'attaque du minerai uranifère est effectuée au moyen d'une liqueur aqueuse contenant des carbonate et bicarbonate alcalins et de l'uranium à une concentration proche de la limite de sa solubilité à la température de l'attaque, l'uranium du minerai est solubilisé puis immédiatement précipité dans le milieu 15 d'attaque sur les boues constituées par les stériles.

Les carbonate et bicarbonate alcalins utilisés comme réactifs d'attaque des minerais uranifères sont, en pratique, ceux de sodium, de potassium et 20 d'ammonium.

Selon la nature du minerai, la concentration de la liqueur destinée à l'attaque peut varier dans de larges limites pour chacun des réactifs présents. Ainsi, la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  peut varier entre 0 et 220 g/l, mais, de préférence, entre 15 g/l et 80 g/l, tandis que la concentration 25 en  $\text{CO}_3^{2-}$  peut varier entre 10 g/l et 90 g/l, mais, de préférence, entre 20 g/l et 60 g/l et que la concentration des ions uranifères peut varier entre 0,5 g/l et 10 g/l et, plus généralement, entre 1 et 5 g/l.

Le domaine des températures pratiquées pour l'attaque a été particulièrement étudié par la demanderesse qui a constaté avec un vif intérêt que, 35 pour une concentration en réactifs d'attaque maintenue constante, la solubilité de l'uranium diminuait dans le milieu d'attaque quand la température d'attaque augmentait. Ainsi, la demanderesse a pu vérifier que l'atta-

que du mineraï uranifère doit s'effectuer à la température la plus élevée possible pour favoriser la cinétique d'attaque et diminuer la concentration en uranium dans la liqueur d'attaque, c'est-à-dire favoriser la précipitation de l'uranium dans le milieu d'attaque.

5

En pratique, la température d'attaque du mineraï uranifère ne dépasse pas 300°C et se situe préférentiellement entre 120°C et 240°C.

La durée d'attaque dépend de la nature du mineraï et de la température 10 d'attaque. Elle est généralement comprise entre quelques minutes et six heures, et peut atteindre quinze heures dans le cas de minerais réfractaires, même si l'attaque est effectuée à température élevée.

Selon une disposition particulière, il peut se révéler avantageux, dans le 15 cas de certains minerais, d'introduire dans le milieu réactionnel un catalyseur d'oxydation usuel permettant d'améliorer la cinétique d'attaque.

La suspension issue de l'attaque est soumise à un refroidissement pour ramener sa température à une valeur comprise entre 40°C et 100°C. Ce refroidissement peut être effectué par des moyens connus tels que, par exemple, 20 une détente et/ou un échange à contre-courant entre la suspension sortant de l'attaque et la suspension entrant à l'attaque. Il doit être réalisé rapidement, de telle manière que l'uranium précipité ne se redissolve pas d'une manière substantielle dans la liqueur d'attaque. Dans le cas où le 25 refroidissement est effectué par détente, il se produit une vaporisation d'une certaine quantité d'eau dépendant de la température pratiquée à l'attaque. Dans le cas où le refroidissement s'effectue entièrement par un échange thermique direct entre les deux suspensions, comme cela a déjà été dit, la vaporisation ne se produit pas.

30

La phase solide, séparée de la suspension provenant de l'attaque du mineraï, constituée par les stériles et l'uranium précipité, est imprégnée par de la liqueur d'attaque. Pour éliminer cette liqueur d'imprégnation, la phase solide est traitée au moyen d'une liqueur aqueuse pour récupérer la liqueur 35 d'imprégnation provenant de l'attaque et redissoudre l'uranium précipité.

Selon une première variante, la récupération de la liqueur d'imprégnation et la redissolution de l'uranium précipité se font simultanément au moyen

de la même liqueur aqueuse.

Selon une deuxième variante, on réalise successivement, au moyen de la même liqueur aqueuse ou de liqueurs aqueuses de compositions différentes, la 5 récupération par lavage d'une majeure partie de la liqueur d'imprégnation de la phase solide provenant de l'attaque, puis la redissolution de l'uranium précipité ainsi que la récupération de la mineure partie de ladite liqueur d'imprégnation.

- 10 Les liqueurs aqueuses, utilisées pour la récupération de la liqueur d'imprégnation et la redissolution de l'uranium précipité, contiennent principalement de 0 à 15 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$ , de 0 à 50 g/l de  $\text{CO}_3\text{H}^-$  et de 0 à 10 g/l d'uranium.
- 15 La redissolution de l'uranium s'effectue généralement à une température comprise entre 40°C et 80°C.

La liqueur d'imprégnation ainsi extraite est alors recyclée à l'attaque, tandis que la suspension résultant de la redissolution de l'uranium est 20 soumise à une séparation en une fraction solide qui, après lavage, est constituée par les stériles, et une liqueur uranifère valorisable. Cette liqueur uranifère valorisable peut être recyclée en mineure partie à la redissolution de l'uranium ou à l'attaque, l'autre partie, majeure, étant traitée par un procédé connu d'extraction de l'uranium.

25 Le procédé selon l'invention peut également comporter un ou plusieurs traitements préalables du minerai avant que s'effectue son attaque proprement dite selon les conditions précitées. Tout d'abord, il peut se révéler nécessaire que le minerai subisse, non pas un habituel broyage, mais un 30 broyage particulièrement poussé en vue de multiplier les interfaces entre les grains du minerai et la liqueur d'attaque.

De même, il peut être avantageux, dans le cas de certains minerais, d'éliminer les matières organiques contenues dans la liqueur après l'attaque du 35 minerai, soit sur la phase liquide obtenue après la séparation de la phase solide contenant les stériles et l'uranium précipité, soit sur la suspension provenant de l'attaque, c'est-à-dire avant la séparation des phases liquide et solide. Dans ce cas, cette élimination s'effectue au moyen d'un

agent oxydant tels que, par exemple, l'ozone, le persulfate de sodium, le permanganate de potassium, ou encore par oxydation anodique. Mais, il n'est pas exclu d'éliminer préalablement lesdites matières organiques par une calcination à température contrôlée du mineraï avant d'en effectuer 5 l'attaque.

Il peut aussi s'avérer avantageux de réaliser un traitement préalable à l'attaque, d'enrichissement physique du mineraï par les techniques connues de l'homme de l'art, telle que, par exemple, par flottation.

- 10 L'invention sera mieux comprise grâce à la description du schéma annexé.

Selon la figure, le mineraï uranifère, sous une forme divisée, et la liqueur d'attaque  $L_9$  recyclée sont introduits dans le réacteur (A) en même temps qu'est insufflé de l'oxygène dans le milieu réactionnel.

15

La suspension résultant de l'attaque est refroidie en partie par détente avec élimination d'une certaine quantité d'eau, puis est introduite en (B) où s'effectue la séparation d'un gâteau  $S_1$  constitué par le mélange de la fraction stérile et du précipité d'uranium et d'une liqueur aqueuse  $L_1$  contenant en solution des carbonate et bicarbonate alcalins et de l'uranium. 20

Les eaux-mères du gâteau  $S_1$  sont déplacées en (C) au moyen d'une liqueur de lavage  $L_{11}$  recyclée. Les eaux-mères  $L_2$  ainsi déplacées sont mélangées à la liqueur  $L_1$  en formant la liqueur  $L_5$  recyclée vers l'attaque (A) du mineraï. 25

Le gâteau  $S_2$  résultant, extrait de (C) est introduit en (D) où s'effectue la redissolution du précipité d'uranium dans une liqueur appropriée formée par les liqueurs de recyclage  $L_{10}$  et  $L_6$ .

- 30 La liqueur  $L_{10}$  a la même composition que la liqueur  $L_{11}$  précitée, utilisée pour le lavage du gâteau  $S_2$ .

Selon une variante, le gâteau  $S_1$  constitué par le mélange de la fraction stérile et du précipité d'uranium peut être directement introduit en (D), 35 sans que soit préalablement effectué le déplacement des eaux-mères en (C), où se réalise la redissolution du précipité d'uranium dans les liqueurs  $L_6$  et  $L_{10}$ , cette dernière étant formée par la totalité de la liqueur  $L_4$  venant du lavage (F).

Lorsque la redissolution de l'uranium précipité à l'attaque est achevée, la bouillie résultante est traitée en (E) où se réalise la séparation d'un gâteau  $S_3$  et d'une liqueur  $L_3$ .

5 Le gâteau  $S_3$  essentiellement constitué par les stériles est, selon l'invention, placé en (M) où il subit la première étape de lavage en effectuant le déplacement partiel de la liqueur d'imprégnation au moyen d'une liqueur de recyclage  $L_{14}$  provenant, par exemple, du cycle de traitement de la liqueur de production  $L_7$  contenant l'uranium à valoriser.

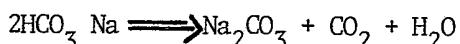
10

Les eaux-mères ainsi déplacées forment la liqueur  $L_{15}$  recyclée vers l'attaque du minerai.

Le gâteau  $S_{15}$  résultant, extrait en (M), est introduit en (F) où il subit 15 la deuxième étape de lavage par de l'eau avec recyclage de la liqueur de lavage  $L_4$  en (C) et (D) selon les fractions  $L_{10}$  et  $L_{11}$ , lorsqu'on réalise le lavage en (C) ou bien, selon la variante précitée, avec recyclage de ladite liqueur de lavage  $L_4$  en (D) selon la seule fraction  $L_{10}$  lorsqu'on réalise 20 l'introduction directe du gâteau  $S_1$  dans la zone (D) de redissolution de l'uranium sans pratiquer le lavage préalable dudit gâteau en (C).

La liqueur  $L_3$ , riche en uranium dissous sous la forme d'un uranyle carbonate alcalin, est partagée en deux fractions inégales, l'une  $L_6$  étant recyclée en (D) à la redissolution de l'uranium, l'autre  $L_7$ , la plus importante, constituant la liqueur de production à partir de laquelle est extract 25 en (G) l'uranium par un procédé connu, tel que, par exemple, sous la forme d'un uranate de sodium.

Dans le cas où l'uranium est extrait sous forme d'uranate de sodium, la 30 liqueur  $L_3$  riche en uranium, dont une partie est envoyée sous la forme de  $L_6$  à la redissolution (D) de l'uranium, est introduite sous la forme de  $L_7$  en (I), constituant une zone de décomposition du bicarbonate de sodium selon la réaction :



35 qui entraîne un dégagement de  $\text{CO}_2$ .

Puis, la liqueur  $L_{12}$  débicarbonatée, est introduite en (G) en même temps que l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) pour provoquer la précipitation de l'ura-

nate de sodium.

La bouillie obtenue en (G) est introduite en (K) où s'effectue la séparation des phases solide  $S_{13}$  et liquide  $L_{13}$ .

5

La phase solide  $S_{13}$  constituée par de l'uranate de sodium est alors soumise à divers traitements de type connu mais non décrit, en vue de récupérer un composé d'uranium pur.

- 10 La phase liquide  $L_{13}$  sortant de (K) est alors partagée en deux fractions inégales. L'une  $L_{16}$ , la moins importante, constitue une liqueur de purge permettant d'éliminer les impuretés solubilisées à l'attaque et de maintenir sensiblement constant le volume des liqueurs et la quantité de sodium en circulation dans l'ensemble du cycle. Cette liqueur de purge peut être  
15 soumise à un traitement permettant l'élimination des impuretés et la récupération des réactifs valorisables. L'autre,  $L_{17}$ , la plus importante, est introduite en (J) où elle subit un traitement de carbonatation par injection de  $CO_2$ , en donnant la liqueur  $L_{14}$  recyclée en (M) pour effectuer le premier lavage selon l'invention, en donnant la liqueur  $L_{15}$  recyclée vers  
20 l'attaque (A).

- Selon une autre variante, lorsque le minerai uranifère contient des matières organiques gênantes, il est mis sous forme divisée et est introduit en (A) avec la liqueur d'attaque  $L_9$  en même temps qu'est insufflé de l'oxygène dans le milieu réactionnel. Après refroidissement, la bouillie obtenue après l'attaque est introduite en (B) où s'effectue la séparation d'un gâteau  $S_1$  constitué par le mélange de la fraction stérile et du précipité d'uranium, et de la liqueur aqueuse  $L_1$  contenant en solution des carbonate et bicarbonate alcalins, l'uranium et des matières organiques solubilisées lors de l'attaque.  
25  
30

Les eaux-mères du gâteau  $S_1$  sont déplacées en (C) au moyen d'une liqueur de lavage  $L_{11}$  recyclée.

- 35 Le mélange des liqueurs  $L_1$  et  $L_2$  est alors déplacé en (H) où s'effectue le traitement des matières organiques gênantes au moyen d'un agent oxydant, donnant une liqueur épurée  $L_9$ .

Les avantages du procédé selon l'invention seront plus perceptibles grâce

à l'exemple donné à titre illustratif.

EXEMPLE :

On a traité, selon le procédé de l'invention, un minerai uranifère ayant  
5 la composition suivante, exprimé en pour cent en poids, après séchage :

	Uranium	0,093 %
	Molybdène	0,005 %
	SiO <sub>2</sub>	68,5 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1 %
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3 %
	MgO	0,5 %
	CaO	3,4 %
	Na <sub>2</sub> O	2,5 %
	K <sub>2</sub> O	0,1 %
15	TiO <sub>2</sub>	0,6 %
	S	0,03 %
	Divers	7,872 % (dont 3,22 % de CO <sub>2</sub> )

1.015 kg de ce minerai ayant une humidité de 1,5 % ont été broyés à 160 µ puis introduits dans un réacteur d'attaque (A) avec 1277 kg de la liqueur  
20 L<sub>9</sub> de densité 1,13.

La liqueur L<sub>9</sub> avait la composition suivante :

	Uranium	3,38 g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50,0 g/l
	NaHCO <sub>3</sub>	80,0 g/l
25	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,9 g/l

Le réacteur était chauffé de telle manière que le milieu réactionnel soit à 220°C tout en injectant de l'oxygène à un débit moyen de 2 Nm<sup>3</sup>/h qui barbotait dans la pulpe. La pression totale régnant dans le réacteur pendant l'attaque oxydante était de 35 bars.

30 Au bout d'un temps de séjour de 30 minutes à 220°C (temps écoulé entre le début de l'introduction de l'oxygène et la fin de l'attaque), la bouillie était détendue et refroidie jusqu'à 60°C avec dégagement de 113,3 kg d'eau sous forme de vapeur, ainsi que 1,02 Nm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> et 0,4 Nm<sup>3</sup> d'oxygène n'ayant pas réagi. Puis, cette bouillie était filtrée en (B) après addition de 30 kg de suspension aqueuse de floculant en donnant une phase solide S<sub>1</sub> et une phase liquide L<sub>1</sub>.

La liqueur L<sub>1</sub> provenant de la séparation (B) représentait une masse de 852 kg, avait une densité 1,13 et sa composition était la suivante :

	Uranium	3,73 g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45,0 g/l
	NaHCO <sub>3</sub>	76,2 g/l
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,2 g/l

5

La phase solide S<sub>1</sub> constituée par le mélange de la fraction stérile et du précipité d'uranyl carbonate de sodium, était imprégnée d'eaux mères à raison de 25,5 % en poids. Le gâteau S<sub>1</sub> était transvasé en (D) pour y subir la redissolution du précipité d'uranyl carbonate de sodium.

- 10 Le gâteau S<sub>1</sub>, qui avait une masse de 995 kg de matière sèche et 341 kg de liqueur d'imprégnation, renfermait en kilo :

	Uranium	1,478 kg
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13,49 kg
	NaHCO <sub>3</sub>	22,85 kg
15	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,368 kg
	H <sub>2</sub> O	300,0 kg

Le gâteau S<sub>1</sub> était alors traité en (D) par le mélange de deux liqueurs aqueuses L<sub>10</sub> et L<sub>6</sub>.

- 20 La liqueur L<sub>10</sub>, qui représentait une masse de 380 kg, avait une densité de 1,05 et la composition suivante :

	Uranium	0,26 g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	34,2 g/l
	NaHCO <sub>3</sub>	44,1 g/l
25	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,9 g/l

La liqueur L<sub>6</sub>, liqueur de recyclage, présentait une masse de 385 kg, une densité de 1,06 et avait la composition suivante :

	Uranium	2,16 g/l
30	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35,5 g/l
	NaHCO <sub>3</sub>	53,4 g/l
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,4 g/l

- Quand la redissolution de l'uranyl carbonate de sodium était achevée, la bouillie résultante était déplacée en (E) où, après introduction de 50 litres de suspension aqueuse de floculant, s'effectuait la séparation d'un gâteau S<sub>3</sub> et d'une liqueur aqueuse L<sub>3</sub>.

Le gâteau S<sub>3</sub>, imprégné de liqueur mère, était introduit dans une première

zone de lavage (M) où il subissait un lavage au moyen de 363 kg d'une liqueur aqueuse  $L_{14}$  de recyclage qui avait une densité 1,1 et la composition suivante :

	Uranium	0,032 g/l
5	$Na_2CO_3$	57,2 g/l
	$NaHCO_3$	72,6 g/l
	$Na_2SO_4$	6,0 g/l

A la sortie de (M), on recueillait 390 kg d'une liqueur  $L_{15}$  qui étaient recyclés vers l'attaque (A) du minéral. La liqueur  $L_{15}$  avait une densité de 1,1 et la composition suivante :

	Uranium	1,62 g/l
	$Na_2CO_3$	45,8 g/l
	$NaHCO_3$	64,4 g/l
	$Na_2SO_4$	6,9 g/l

15

Le gâteau  $S_{15}$ , représentant une masse de 1328 kg imprégnée de liqueur, était introduit dans la deuxième zone de lavage (F). La liqueur d'imprégnation représentait une masse de 333 kg, une densité de 1,09 et avait la composition suivante :

20	Uranium	0,35 g/l
	$Na_2CO_3$	44,9 g/l
	$NaHCO_3$	58,2 g/l
	$Na_2SO_4$	5,1 g/l

Le gâteau  $S_{15}$  était lavé au moyen de 350 kg d'eau et représentait, après 25 le deuxième lavage, une masse de 1298 kg imprégnée de liqueur d'imprégnation, et était sorti de (P). Cette liqueur représentait une masse de 303 kg, avait une densité de 1,02 et la composition suivante :

30	Uranium	0,036 g/l
	$Na_2CO_3$	4,6 g/l
	$NaHCO_3$	5,95 g/l
	$Na_2SO_4$	0,54 g/l

Le gâteau était constitué par la masse des stériles et renfermait 30 ppm d'uranium non solubilisé à l'attaque.

35 La liqueur  $L_4$ , sortant de cette deuxième zone de lavage, était recyclée en totalité dans la zone de redissolution (I), selon la liqueur  $L_{10}$  dont les masse et composition ont été antérieurement indiquées.

A la sortie de la séparation (E), on recueillait une liqueur  $L_3$  contenant en solution l'uranyl carbonate de sodium, et représentant une masse de 823 kg. Cette liqueur  $L_3$  était partagée en deux fractions inégales :

- l'une, la liqueur  $L_6$ , représentant une masse de 385 kg, était recyclée en (D), comme cela a déjà été dit ;
- l'autre, la liqueur  $L_7$ , représentant une masse de 438 kg, constituait la liqueur de production envoyée en (G) et à partir de laquelle était extrait l'uranium.

La liqueur  $L_7$  était directement introduite en (G) sans subir une débicarbonatation préalable en (I).

La précipitation de l'uranium en (G) était alors réalisée en présence d'amorce d'uranate de sodium à raison de 8 fois la quantité d'uranate produite par introduction de 14,6 kg de NaOH sous la forme d'une solution aqueuse à 25,6 % de NaOH, le mélange aqueux étant porté à la température de 80°C pendant un temps de 6 heures.

Au bout de ce temps, on recueillait une bouillie qui, introduite en (K) où s'effectuait la séparation d'une phase solide  $S_{13}$  formée d'uranate de sodium qui, après séparation de l'amorce, lavage et séchage, représentait une masse de 1,18 kg, et une phase liquide  $L_{13}$  représentant une masse de 510 kg, de densité 1,07, avait la composition suivante :

	Uranium	0,028 g/l
	$Na_2CO_3$	92,1 g/l
25	NaOH	7,6 g/l
	$Na_2SO_4$	5,9 g/l

Cette liqueur  $L_{13}$ , sortant de (K), était ensuite partagée en deux fractions liquides. L'une  $L_{16}$ , fraction mineure, représentant une masse de 153 kg, constituait une purge. Cette fraction  $L_{16}$  assure l'élimination quantitative des impuretés solubilisées au moment de l'attaque du mineraï, le maintien sensiblement constant du volume des liqueurs et la quantité de sodium en circulation dans le cycle. L'autre,  $L_{17}$ , fraction majeure, représentant une masse de 357 kg, était introduite en (J) où elle subissait un traitement de carbonatation. Pour ce faire, la liqueur  $L_{17}$ , qui était à la température de 51°C, était carbonatée au moyen de 3,9 Nm<sup>3</sup> de  $CO_2$  et donnait une liqueur  $L_{14}$  qui était recyclée dans la première zone de lavage (M), dont la quantité et la composition ont été précédemment indiquées.

## REVENDICATIONS

- 1°/ - Procédé continu d'attaque oxydante à chaud, selon la première revendication de la demande principale de brevet n° 79 19910, consistant à attaquer un mineraï uranifère sous une forme divisée en présence d'un oxydant dans le milieu réactionnel au moyen d'une liqueur aqueuse constituée par une solution de recyclage contenant des carbonate et bicarbonate alcalins ainsi que de l'uranium proche de la limite de sa solubilité, dans les conditions de concentration, de température et de pression provoquant la solubilisation de l'uranium présent dans le mineraï et sa reprécipitation dans le milieu d'attaque, puis à recueillir une suspension d'une phase solide dans une phase liquide qui, après refroidissement, est soumise à une séparation, à traiter la phase solide séparée au moyen d'une liqueur aqueuse pour redissoudre l'uranium précipité, dans le but de diminuer d'une manière conséquente la quantité d'eau introduite dans le cycle du traitement du mineraï, caractérisé en ce que, après avoir séparé les phases liquide et solide provenant de la suspension résultant de la redissolution de l'uranium, la phase solide obtenue est lavée en deux étapes, la première étape consistant à traiter ladite phase solide par une solution aqueuse de recyclage faiblement chargée en uranium, en recyclant la liqueur effluente à l'attaque du mineraï, la deuxième étape consistant à traiter ladite phase solide provenant de la première étape par de l'eau, en recyclant la liqueur effluente à la redissolution de l'uranium.
- 25 2°/ - Procédé continu d'attaque oxydante à chaud d'un mineraï uranifère selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse de recyclage destinée à la première étape de lavage contient 5 à 170 g/l et, de préférence, de 10 à 60 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$ , de 90 à 0 g/l, mais, de préférence, de 75 à 10 g/l de  $\text{CO}_3\text{H}^-$ .
- 30 3°/ - Procédé continu d'attaque oxydante à chaud d'un mineraï uranifère selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase solide séparée de la suspension résultant de l'attaque, est lavée avant d'effectuer la redissolution de l'uranium au moyen d'une liqueur aqueuse de recyclage.
- 35 4°/ - Procédé continu d'attaque oxydante à chaud d'un mineraï uranifère selon la revendication 3, caractérisé en ce que la liqueur aqueuse de recyclage est la liqueur effluente de la deuxième étape de lavage après redissolution de l'uranium.

5°/ - Procédé continu d'attaque oxydante à chaud d'un minerai uranifère selon la revendication 1, caractérisé en ce que la liqueur effluente de la deuxième étape destinée à la redissolution de l'uranium contient de 5 g/l à 45 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$ , entre 0 g/l et 80 g/l de  $\text{HCO}_3^-$  mais, de préférence, de 10 g/l à 30 g/l de  $\text{CO}_3^{=}$  et de 10 g/l à 40 g/l de  $\text{HCO}_3^-$ .

*R. NIÈVE*

2475065

I - 1

