

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.08.98.

30 Priorité : 22.08.97 US 00916612.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.02.99 Bulletin 99/08.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : UNITED STATES ENRICHMENT
CORPORATION — US.

72 Inventeur(s) : PASHLEY JOHN H.

73 Titulaire(s) :

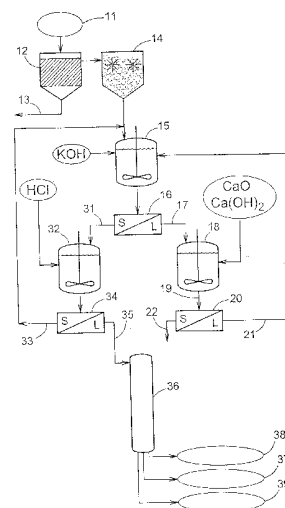
74 Mandataire(s) : CABINET SIMONNOT.

54 PROCÉDE DE TRAITEMENT D'UN LAITIER DE FLUORURE DE MAGNESIUM CONTAMINÉ PAR DE
L'URANIUM.

57 L'invention concerne le traitement d'un laitier de fluo-
rure de magnésium contaminé par de l'uranium.

Elle se rapporte à un procédé qui comprend (a) le traite-
ment du laitier avec de l'hydroxyde de potassium pour la
production de matières solides contenant de l'hydroxyde de
magnésium et de l'uranium, et une phase liquide contenant
du fluorure de potassium, (b) la séparation et le traitement
du mélange par l'hydroxyde ou l'oxyde de calcium pour la
précipitation du fluorure de calcium et pour la formation
d'une solution d'hydroxyde de potassium, (c) le recyclage
de l'hydroxyde de potassium vers l'étape (a), et (d) la disso-
lution du mélange solide produit dans l'étape (a) dans une
solution acide et l'extraction sélective de sels métalliques
autres que les sels de magnésium de la solution acide.

Application à la récupération de l'uranium.



La présente invention concerne le domaine de la fabrication de l'uranium, et, en particulier, des procédés comprenant la formation d'un sous-produit de laitier de fluorure de magnésium.

5 L'uranium est extrait d'un minerai d'uranium par divers procédés, la sélection dépendant de nombreux facteurs parmi lesquels la composition et la forme physique du minerai sont les principaux. Les procédés les plus courants comprennent la transformation d'oxyde d'uranium en tétrafluorure d'uranium, l'oxyde d'uranium ayant été exploité sous forme
10 d'uraninite et de pechblende ou ayant été obtenu par oxydation d'autres composés de l'uranium contenus dans les minerais. Le tétrafluorure d'uranium est alors transformé en uranium métallique par une réduction magnésiothermique. Dans
15 le processus de réduction, l'uranium métallique liquide lourd est collecté à la partie inférieure du réacteur, et l'extraction de l'uranium du laitier est réalisée par refroidissement du réacteur afin que l'uranium puisse se solidifier sous forme d'un lingot, puis par extraction du
20 laitier du lingot par des moyens mécaniques. Pour 100 parties en poids d'uranium produites par ce procédé, 53 parties en poids de laitier sont produites et le laitier est contaminé par l'uranium sous forme de métal libre ainsi que d'oxydes, de fluorures et d'oxydes et fluorures mixtes. Le
25 laitier peut être déchargé ou réutilisé, mais sa teneur en uranium, qui est en général comprise entre 2,0 et 4,0 % en poids, doit être réduite. Les procédés actuels comprennent un broyage fin du laitier suivi d'une lixiviation poussée par l'acide nitrique. Il s'agit d'un procédé coûteux et qui
30 présente lui-même des difficultés pour la réduction de la teneur en uranium à une concentration suffisamment basse pour permettre une décharge dans un lieu de décharge peu coûteux ou pour la transformation du laitier en une forme qui peut être utilisée dans un autre but.

35 On a maintenant découvert que le fluorure de magnésium contaminé par l'uranium, le fer et d'autres métaux, notamment ceux du groupe VIII de la Classification Périodique des Éléments et les actinides, pouvaient être traités d'une

manière efficace pour la réduction de ces impuretés à des concentrations suffisamment faibles pour permettre une décharge sans risques avec récupération du magnésium incorporé sous une forme permettant l'utilisation dans d'autres procédés. L'invention constitue une séquence d'étapes de traitement qui commence par le traitement du laitier par de l'hydroxyde de potassium dans une réaction de métathèse pour la transformation du magnésium en hydroxyde de magnésium insoluble et pour la libération du fluorure sous forme de fluorure de potassium soluble. Le solide et le liquide sont alors séparés et l'hydroxyde de magnésium est dissous dans un acide alors que le fluorure de potassium réagit avec de la chaux pour faire précipiter du fluorure de calcium. La réaction de la chaux et du fluorure de potassium produit de l'hydroxyde de potassium liquide qui est recyclé dans la réaction de métathèse. Le magnésium dissous dans l'acide est récupéré par l'un quelconque de divers procédés de séparation des ions magnésium des autres ions métalliques de la solution. Le procédé sépare ainsi un déchet mixte en trois ingrédients utilisables, un sel de magnésium purifié, du fluorure de calcium purifié, et un courant d'uranium concentré, et utilise efficacement le potassium. De la même manière que l'hydroxyde de potassium produit dans la précipitation du fluorure de calcium, tout fluorure de magnésium qui ne s'est pas dissous dans la réaction avec l'acide peut être renvoyé dans la réaction de métathèse.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre d'un exemple de réalisation, faite en référence à une figure unique qui est un schéma illustrant un procédé d'un exemple de l'invention.

Bien que l'invention puisse être mise en oeuvre de diverses manières, elle peut être mieux comprise en référence au schéma particulier représenté sur le dessin annexé. Dans la description qui suit, on se réfère aux éléments tels qu'ils sont référencés sur le dessin.

Un laitier de fluorure de magnésium qui peut être traité par le procédé de l'invention résulte de la réduction

du tétrafluorure d'uranium par du magnésium métallique dans une cornue et peut avoir une composition et une forme qui varient suivant les conditions dans la cornue et les étapes intermédiaires utilisées pour le broyage du laitier avant le traitement. En général, le laitier 11 contient du fluorure de magnésium comme principal ingrédient, avec de plus petites quantités de magnésium et d'uranium métalliques libres, et des oxydes, fluorures et mélanges d'oxydes et fluorures de ces métaux. Le laitier est de préférence broyé en particules et il contient souvent un diluant conservé depuis l'opération de réduction de magnésiothermie. De préférence, le diluant est retiré en 12 avant l'exécution des étapes qui mettent en oeuvre l'invention et est recyclé en 13 ; l'extraction de diluant en 12 est facilement réalisée par des dispositifs classiques qui apparaissent facilement aux hommes du métier connaissant le maniement des laitiers.

Bien que la réduction de dimension 14 du laitier ne soit pas strictement nécessaire, elle est avantageuse avant le traitement du laitier par l'hydroxyde de potassium. Une dimension réduite peut être obtenue par des moyens classiques, y compris par broyage par des boulets à sec ou en milieu humide, par broyage par des marteaux, par broyage par des rouleaux annulaires, dans des broyeurs à mâchoires, des broyeurs à cuve, des broyeurs rotatifs et analogues. La dimension particulaire finale n'est pas primordiale selon l'invention bien que l'utilisation de particules plus petites donne des résultats plus efficaces dans les traitements chimiques qui suivent. Dans la plupart des applications, une dimension particulaire médiane d'environ 200 μm ou moins donne les meilleurs résultats et les plus rentables.

La métathèse 15 du fluorure de magnésium par l'hydroxyde de potassium peut être exécutée dans diverses conditions donnant un produit d'hydroxyde de magnésium. La réaction peut par exemple être exécutée en solution dans un liquide, de préférence sous une forme aqueuse et non bouillante ou sous une forme solide dans une réaction de fusion.

Lorsque la réaction est exécutée en solution aqueuse non bouillante, la plage de températures n'est pas primordiale et la pression peut être ajustée le cas échéant pour la suppression de l'ébullition. Dans des cas préférés, la
5 température se trouve entre environ 5 et 150 °C, bien qu'une meilleure cinétique de réaction puisse être obtenue à des températures supérieures à la température ambiante. Aux pressions atmosphériques qui conviennent en général, la plage préférable de températures est comprise entre environ
10 60 et 100 °C.

La concentration de l'hydroxyde de potassium dans la solution aqueuse non bouillante n'est pas primordiale et peut varier. Dans de nombreux cas, on obtient les meilleurs résultats avec une concentration de KOH comprise entre 1 N
15 et 6 N environ, et on peut utiliser avantageusement un excès de KOH par rapport au fluorure de magnésium. Des exemples d'excès sont compris entre environ 5 et 100 %, des excès préférés étant compris entre 30 et 60 %. D'autres facteurs qui affectent la vitesse et le taux d'exécution de la
20 réaction, en plus de la température, de la concentration de KOH et de la dimension des particules de laitier, sont la quantité de KOH recyclée et le degré d'agitation dans la cuve de réaction de métathèse. En général, on choisit les conditions de fonctionnement afin que la réaction ait
25 atteint un degré satisfaisant d'exécution (en particulier avec recyclage du laitier qui n'a pas réagi comme décrit dans la suite), en un temps compris entre environ 1/2 h et 2 h.

La réaction de fusion est exécutée à l'état solide à
30 une température de fusion, de préférence comprise entre environ 350 et 550 °C et très avantageusement à une température nominale d'environ 500 °C. L'hydroxyde de potassium est sous forme de particules ou copeaux secs souvent appelés noisettes (contenant environ 10 % d'eau en
35 poids). On peut aussi utiliser l'hydroxyde de potassium aqueux concentré (autour de 45 % environ en poids) bien que l'humidité des noisettes ou de la solution concentrée soit chassée lorsque la température s'élève vers la température

de fusion. Pour le recyclage cependant, il peut ne pas être commode de sécher l'hydroxyde de potassium complètement jusqu'à l'étape des paillettes ou des noisettes. Dans tous les cas, un petit excès d'hydroxyde de potassium (par rapport au fluorure de magnésium) inférieur en général à 5 % en poids environ peut être utilisé, bien que la quantité optimale varie avec le volume recyclé et la concentration du courant recyclé. D'autres conditions de réaction sont de même non primordiales, la réaction étant exécutée efficacement à la pression atmosphérique et dans l'air atmosphérique. De l'eau est ajoutée à la fin de la réaction pour la dissolution du fluorure de potassium et pour la transformation du produit de la réaction en une suspension.

Indépendamment du fait que la métathèse 15 est exécutée sous forme d'une réaction en suspension ou d'une réaction de fusion, la séparation 16 du solide du liquide à la fin de la réaction peut être réalisée par un moyen classique, par exemple par filtration ou par sédimentation et décantation. La phase liquide 17 est alors traitée en 18 par l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium ou les deux afin que le fluorure de calcium précipite et laisse une solution solide d'hydroxyde de potassium. La quantité de l'hydroxyde ou de l'oxyde de calcium n'est pas primordiale et peut être stoechiométrique, ou inférieure ou supérieure à la valeur stoechiométrique. Il est préférable d'utiliser un excès.

Le fluorure de calcium précipité est alors séparé en 20 de la suspension réactive 19 par des moyens classiques comme indiqué précédemment et il reste une phase liquide 21 qui contient l'hydroxyde de potassium dissous qui est recyclé dans la réaction 15 de métathèse. Suivant que la réaction de métathèse est une réaction en suspension ou de fusion, il peut être souhaitable d'ajuster vers le haut la concentration du courant d'hydroxyde de potassium recyclé. L'opération est facilement exécutée par évaporation. Le fluorure de calcium 22 une fois séparé est utile dans diverses applications, y compris la production de l'acide fluorhydrique et la production de fluide réfrigérant, ainsi que son utilisation dans la fabrication et la finition du

verre, des céramiques et des flux de soudage, et pour l'extraction et le traitement des métaux non ferreux.

Le mélange 31 de matières solides provenant de la réaction de métathèse est dissous séparément en 32 dans un
5 acide pour la formation de sels solubles de divers métaux présents dans le mélange. On peut utiliser n'importe quel acide parmi divers acides, y compris des acides organiques et minéraux, bien que les acides minéraux soient préférables en général. Des exemples particuliers d'acides sont l'acide
10 chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide acétique. L'acide chlorhydrique est particulièrement préféré. La concentration de l'acide n'est pas primordiale et elle peut varier, bien que des concentrations relativement élevées donnent une réaction plus rapide. En général,
15 on obtient les meilleurs résultats avec une concentration d'acide comprise entre 1 N et 6 N environ. Les autres conditions de la réaction ne sont pas primordiales de manière analogue. La pression atmosphérique convient, et la température peut être comprise entre la température ambiante
20 (20 °C environ) et la température d'ébullition (100 °C environ), bien que des températures plus élevées que la température ambiante, de préférence comprises entre environ 60 et 100 °C, donnent une vitesse de réaction très rentable.

Pour la dissolution de l'uranium dans un acide, on
25 obtient les meilleurs résultats lorsque l'uranium est présent sous forme d'uranium (VI), c'est-à-dire à un état d'oxydation ou de valence égal à 6 (sous forme UO_3 par exemple). Tout uranium présent à un état de valence inférieur dans une étape quelconque du procédé avant le
30 traitement par l'acide peut être oxydé de manière classique. Des exemples sont l'utilisation de peroxyde d'hydrogène ou d'ions tels que des ions ferriques ou permanganates. Dans une variante, la valence peut être ajustée par oxydation électrolytique. En général, il est préférable d'utiliser du
35 peroxyde d'hydrogène.

Lorsque les matières solides sont dissoutes, tout fluorure de magnésium non dissous 33 est retiré par filtration en 34 et est recyclé dans la réaction de métathèse 15.

Dans le filtrat 35, les sels de magnésium sont séparés des autres sels métalliques (notamment des sels d'uranium et des sels de fer le cas échéant) dans la solution par l'un quelconque de divers procédés. Un exemple est l'échange des anions qui peut être exécuté sur une résine échangeuse d'anions classique contenant une base forte comme groupe fonctionnel, avec une configuration classique, par exemple dans une colonne à garnissage 36. Des exemples de groupes fonctionnels qui conviennent sont les amines quaternaires et les pyridines. Des exemples particuliers sont la poly-4-vinylpyridine disponible auprès de Reilly Chemical Corporation, Indianapolis, Indiana, Etats-Unis d'Amérique, et "Ionac" A581 disponible auprès de Sybron Chemicals Inc., Wellford, Caroline du Sud, Etats-Unis d'Amérique. Un autre moyen de séparation est la précipitation sélective par des agents de précipitation qui assurent la précipitation de tous les composés sauf le sel de magnésium qui est très soluble. Un exemple d'un tel agent de précipitation est le peroxyde d'hydrogène à un pH voisin en général de 2 à 3. Un troisième autre moyen de séparation est l'extraction par un solvant. Un solvant organique qui dissout préférentiellement l'uranium et les autres sels métalliques peut être utilisé. Des exemples de solvants organiques utiles à cet effet sont des hydrocarbures tels que le kérosène, des alcanes (le n-hexane et le n-dodécane par exemple) et des composés aromatiques (par exemple "Solvesso" 150 disponible auprès de Exxon Chemical Company, Houston, Texas, Etats-Unis d'Amérique). Un agent préféré d'extraction est un solvant organique qui contient un phosphate ester tel que le phosphate de tributyle, à une concentration d'environ 10 à 40 % en poids. Des amines substituées telles que les dialkylamines et les trialkylamines sont aussi utiles surtout lorsque la solution aqueuse contient de l'acide sulfurique. Indépendamment du procédé utilisé, les matières contenant l'uranium 37 et les matières contenant le magnésium 38 peuvent être récupérées séparément et peuvent être récupérées en étant séparées des impuretés restantes 39.

Pour que la séparation des sels d'uranium et de magnésium soit optimale, l'uranium est présent sous forme d'uranium (VI), c'est-à-dire à une valence ou un état d'oxydation égal à 6. L'oxydation le cas échéant peut être
5 réalisée comme indiqué précédemment.

Le procédé peut être mis en oeuvre sous forme discontinue ou continue ou sous forme combinée, une ou plusieurs étapes étant réalisées de façon continue et le reste de façon discontinue. Les détails du schéma et de la
10 réalisation d'une installation apparaissent facilement à l'homme du métier.

Dans le meilleur mode d'exécution de l'invention actuellement envisagé, la réaction de métathèse 15 est exécutée dans une solution liquide non bouillante, la précipitation du fluorure de calcium est réalisée en 18 avec de la chaux approximativement stoechiométrique, l'oxyde de magnésium est dissous en 32 dans l'acide chlorhydrique, et la récupération d'uranium et la purification du magnésium
15 sont réalisées par échange d'ions en 36. Des substitutions et variantes qui entrent dans le cadre de l'invention peuvent aussi être indiquées par des facteurs tels que la teneur en uranium du laitier, les impuretés particulières
20 présentes dans le système et la sélection ou la disponibilité de marchés pour les sous-produits.

Il est bien entendu que l'invention n'a été décrite et
25 représentée qu'à titre d'exemple préférentiel et qu'on pourra apporter toute équivalence technique dans ses éléments constitutifs sans pour autant sortir de son cadre.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement d'un laitier de fluorure de magnésium contaminé par de l'uranium pour l'obtention de magnésium dépourvu d'uranium, le procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

(a) le traitement du laitier de fluorure de magnésium contaminé par l'uranium avec de l'hydroxyde de potassium dans des conditions choisies pour la production d'un mélange de matières solides contenant de l'hydroxyde de magnésium et des matières solides contenant de l'uranium, et une phase liquide contenant du fluorure de potassium dissous,

(b) la séparation du mélange de matières solides tirées de la phase liquide et le traitement de la phase liquide ainsi séparée par un composé choisi dans le groupe formé par l'hydroxyde de calcium et l'oxyde de calcium pour la précipitation du fluorure de calcium et pour la formation d'une solution liquide d'hydroxyde de potassium,

(c) le recyclage de l'hydroxyde de potassium de la solution liquide vers l'étape (a), et

(d) la dissolution du mélange solide produit dans l'étape (a) dans une solution acide et l'extraction sélective de sels métalliques autres que les sels de magnésium de la solution acide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) comprend le traitement du laitier de fluorure de magnésium contaminé par l'uranium par une solution aqueuse non bouillante d'hydroxyde de potassium.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution aqueuse non bouillante est à une température d'environ 60 à 100 °C.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration de l'hydroxyde de potassium dans la solution aqueuse non bouillante est comprise entre environ 1 N et 6 N.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (a) comprend le traitement du laitier de fluorure de magnésium contaminé par l'uranium par de l'hydroxyde de potassium à une température comprise entre environ 350 et

550 °C pour la formation d'un produit de fusion, suivi par l'addition d'eau pour la dissolution du fluorure de potassium du produit de fusion.

5 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution acide de l'étape (d) est une solution aqueuse d'un composé choisi dans le groupe formé par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide acétique.

10 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution acide de l'étape (d) est une solution non bouillante à une température comprise entre environ 20 et 100 °C.

15 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape (d) comprend l'extraction sélective des sels métalliques autres que les sels de magnésium par échange d'anions, précipitation sélective ou extraction par un solvant.

20 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre le traitement des sels d'uranium contenus dans le mélange de matières solides formées dans l'étape (a) qui contient de l'uranium à un état de valence inférieur à 6 de manière que la valence soit portée à 6 avant l'extraction sélective des sels d'uranium dans l'étape (d).

25 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le traitement comprend un traitement par le peroxyde d'hydrogène ou par oxydation électrolytique.

