

PRESIDENCE DU CONSEIL

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

L'INDUSTRIE CHIMIQUE DE L'URANIUM EN FRANCE

B. GOLDSCHMIDT

Rapport C.E.A. n° 468

1955

Centre d'Études nucléaires de Saclay

Service de Documentation

Boîte postale n°2 Gif sur Yvette (S et O)

L'INDUSTRIE CHIMIQUE DE L'URANIUM EN FRANCE

par

Bertrand GOLDSCHMIDT

Directeur au Commissariat à l'Énergie Atomique - Paris

Le programme actuel du Commissariat à l'énergie Atomique a pour objet la construction de deux grandes piles au graphite contenant chacune au moins cent tonnes d'uranium métal de pureté nucléaire. L'alimentation régulière de ces piles en uranium pourra être facilement réalisée à partir des ressources découvertes depuis ces cinq dernières années en France et à Madagascar. L'exploitation et le traitement de tels minerais ont abouti à la création d'une importante industrie française dont les grandes lignes et principes sont décrits. Les minerais exploités sont de natures et de concentration très variées, les principaux sont cités et décrits avec leurs caractéristiques individuelles. Les plus riches sont transportés à une usine centrale de traitement, située dans le voisinage de Paris, au Bouchet; les plus pauvres sont concentrés soit par des méthodes physiques, soit par des procédés chimiques dont les principes et l'économie font l'objet d'études constantes. Les procédés d'attaque acide sont les seuls employés jusqu'ici, bien que les procédés d'attaque alcaline carbonatée aient fait aussi l'objet d'études en France. Les principaux stades qui suivent l'attaque acide jusqu'à l'obtention d'un concentré riche en uranium sont décrits. Les étapes de purification des composés d'uranium pour atteindre la pureté nucléaire sont décrits ainsi que les étapes qui mènent à l'élaboration du métal dont le degré de pureté sera précisé. Enfin, les aspects économiques du problème de la production de l'uranium seront envisagés en relation avec les progrès techniques qu'on peut espérer réaliser dans l'avenir.

Le programme actuel du Commissariat à l'Énergie Atomique a pour objet la production de plutonium en quantité suffisante pour permettre la construction en France de moteurs atomiques et de piles « breeder » productrices d'énergie.

Ce plutonium sera produit par transmutation alchimique, à partir de l'uranium, dans de grandes piles dont deux au moins au graphite seront érigées au site de Marcoule dans la vallée du Rhône. La première, déjà en construction, devra fonctionner dès 1956 et contiendra au moins 100 tonnes d'uranium métal.

L'alimentation régulière de ces piles en uranium pourra être facilement réalisée à partir des ressources minières découvertes depuis ces cinq dernières années, en France et à Madagascar. Le traitement de tels minerais a abouti à la création d'une industrie chimique de l'uranium qui, partie de zéro en 1946, a crû sans cesse et atteint actuellement une capacité de production de métal de pureté nucléaire largement suffisante pour nos programmes d'avenir.

En même temps que la capacité de production augmentait, les efforts de cette jeune industrie ont porté sur l'obtention de meilleurs rendements dans les opérations et de diminution du coût de celles-ci qui ont permis d'obtenir, pour du métal de pureté nucléaire en lingot, un prix — variable évidemment suivant le minerai dont on part — de l'ordre de grandeur de 3.000 francs belges le kilo, et dont environ la moitié correspond aux opérations chimiques.

Trois étapes chimiques permettent de passer du minerai au métal de pureté nucléaire; la première, essentiellement variable suivant le minerai, consiste à en extraire l'uranium et à le transformer en uranate de soude technique; la seconde et la troisième, communes à tous les minerais, consistent à transformer le composé brut d'uranium en oxyde de pureté nucléaire, puis à élaborer le métal de même pureté.

TRAITEMENT DES MINÉRAIS

Le minerai d'uranium le plus connu est la pechblende, qui est un minerai noir très dense, contenant de l'oxyde d'uranium pratiquement pur. Ce minerai s'altère facilement en donnant une série de dérivés d'oxydation jaunes-oranges, comme la gummite.

Des gisements de pechblende ont été trouvés en France, en particulier sous forme de veines où le minerai est relativement concentré comme à La Crozille (Haute-Vienne), ou plus dilué comme près de Vichy, dans la région dite des « Bois-Noirs » (Loire).

Dans ce même type de minerais, il faut citer la thorianite uranifère — dont on vient de trouver des gisements dans le sud de l'île de Madagascar — qui est un mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de thorium, ce dernier étant en plus grande proportion que le premier.

En dehors de la pechblende, les minerais les plus courants sont les phosphates: l'autunite (phosphate d'uranium et de chaux), la calcéholite (phosphate d'uranium et de cuivre), la parsonsite (phosphate d'uranium et de plomb). De tels minerais se trouvent dans plusieurs localités en France, en particulier dans le Puy-de-Dôme à Lachaux, ainsi que dans le Limousin à Margnac.

Le problème du traitement est caractérisé par le fait que l'on doit sortir, dans des conditions économiques compatibles avec le prix du métal cité ci-dessus, l'uranium de minerais dont la concentration varie dans des limites aussi étendues que quelques dizaines de parties pour-cent à quelques parties pour dix mille.

Au-dessus de quelques parties pour-cent en uranium, un minerai est assez riche pour qu'il soit économique de le transporter à l'usine centrale de traitement du Commissariat

à l'Energie Atomique, au Bouchet (Seine et Oise). Si la concentration en uranium est trop faible pour justifier économiquement le transport du minerai au Bouchet, il faut, pour chaque minerai, faire l'étude comparative des procédés de concentration physique ou chimique pour l'amener sur place à une teneur raisonnable en vue de son transport ultérieur au Bouchet.

1) Traitement des minerais et concentrés à l'Usine du Bouchet.

Les principaux produits que l'on traite habituellement au Bouchet sont des minerais de La Crouzille et des Bois-Noirs et des concentrés de flottation de Lachaux et du Limousin, où sont installées deux usines de concentration physique qui traitent principalement des minerais contenant des phosphates doubles d'uranium comme ceux cités ci-dessus.

Ces produits étant relativement riches, il est essentiel d'en extraire l'uranium avec un excellent rendement, ce qui est en général réalisable par une attaque nitrique à environ 60 °C; le flow sheet qui suit est commun pour tous ces minerais et concentrés, avec de légères variantes dans chaque cas. Le procédé en est classique et voisin de ceux utilisés avant la guerre à Hoboken, en Belgique, et à Port Hope au Canada, au cours du traitement des minerais de radium. La solution d'attaque est décantée dans cinq grands épaisseurs Dorr Oliver, en acier inoxydable, de 15 m³ chacun; puis est traitée à froid par le carbonate de soude qui précipite de nombreux métaux comme le fer, le manganèse, le plomb sous forme d'hydrocarbonates laissant l'ion uranyle sous forme d'uranyle carbonate en solution qui, filtrée au filtre-pressé, est portée ensuite à ébullition pour une précipitation finale d'urate de soude par la soude caustique.

Le coût de ce traitement est de l'ordre de quelques dizaines de milliers de francs belges par tonne de minerai et dépend en particulier de la consommation d'acide qui peut être grande si un minerai ou un concentré de flottation contient beaucoup de sulfures ou de carbonates. Il faut noter que le radium n'est plus récupéré dans de telles opérations mais que l'on a soin, à l'attaque, de le rendre insoluble par addition d'ions baryum et, s'il y a lieu, d'ions sulfate pour que le sulfate de radium-baryum reste insoluble dans les stériles et ne puisse polluer, par les eaux résiduelles, les rivières où celles-ci se déversent. Cet abandon de l'extraction du radium découle du double renversement économique qui se traduit par une augmentation, de près de dix fois, du prix de l'uranium par rapport au prix d'avant-guerre et par le détronement progressif du radium par le radiocobalt, près de cent fois moins cher, produit à la source même de la consommation d'uranium, dans les réacteurs atomiques.

Précédée d'une installation de séchage, broyage, échantillonnage et stockage des minerais, construite d'après les plans de la Société Minerais et Métaux, l'usine où se fait ce traitement chimique a été conçue par la Société Potasse et Engrais Chimiques, sa capacité de traitement à l'origine était de 10 tonnes de minerai par jour, son rendement en uranium jusqu'à l'uranate a toujours été voisin de 97 % pour les minerais traités jusqu'ici.

2) Traitement des minerais pauvres.

Ceux-ci ne sont pas toujours susceptibles d'être enrichis par des méthodes physiques et, de plus, les concentrations physiques, si elles sont peu coûteuses en général, ont les inconvénients d'avoir des rendements inférieurs à ceux des traitements chimiques et de plus concentrent parfois des produits, comme la galène, par exemple, qui peuvent être gênants dans les opérations chimiques ultérieures, de même que les produits gras résiduels dans le cas de la flottation. Il

a donc été important de mettre à l'étude en France des traitements chimiques économiques de l'ordre du millier de francs belges par tonne de minerai pour un minerai d'une concentration de l'ordre de quelques parties pour mille en uranium.

L'économie des réactifs mis en jeu est alors très importante ainsi que le problème de la séparation des stériles, après la mise en solution initiale de l'uranium. Cette mise en solution peut être obtenue soit par une attaque acide soit par une attaque aux carbonates alcalins. L'attaque des minerais pauvres au carbonate de soude est spécialement indiquée quand le minerai est riche en calcaire ou en sulfures qui consommeraient inutilement de l'acide; ce procédé d'attaque a été étudié, il y a quelques années, pour le Commissariat à l'Energie Atomique, par MM. Bachelet et Cheylan, qui ont démontré, en particulier sur les minerais de Lachaux, l'avantage qu'il y avait à utiliser à l'attaque un mélange de carbonate et de bicarbonate de soude, pour obtenir un meilleur rendement d'extraction de l'uranium du minerai.

Toutefois, c'est vers l'attaque acide que le choix s'est porté pour l'instant, pour le traitement des principaux minerais pauvres français: ceux de Grury (Saône et Loire), filonets de pechblende disséminés dans du granit; des Bois-Noirs (Loire), pechblende finement répartie dans du quartz; de la Chapelle Largeaud et de l'Ecarpière (Vendée), de composition analogue.

Ils sont attaquables par l'acide sulfurique, et plusieurs procédés ont été envisagés pour retirer l'uranium de la solution d'attaque sans avoir à neutraliser celle-ci qui pourrait alors éventuellement être recyclée; parmi ces procédés, citons la précipitation du phosphate uraneux en solution acide, par addition d'ions phosphoriques, après réduction, au fer ou à l'aluminium, de la solution d'attaque qui ne peut, dans ce cas, n'avoir été obtenue que par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, la réduction de l'uranium à la valence IV étant impossible en solution nitrique. Le phosphate uraneux peut être ensuite transformé en uranate de soude par attaque à la soude en milieu oxydant.

Plusieurs usines devront être construites en France pour traiter sur place les minerais pauvres du genre de ceux cités ci-dessus; la première de ces usines se termine actuellement, à Gueugnon, pour y traiter les minerais de Grury et peut-être certains lots des Bois-Noirs. Cette usine est construite par la Société Potasse et Engrais Chimiques, elle mettra en jeu une attaque sulfurique et la filtration des stériles sera réalisée sur un grand filtre rotatif horizontal de fabrication belge, type « Prayon ».

3) Autres sources d'uranium.

Dans cette catégorie, on peut classer les minerais dont la teneur inférieure à une partie pour mille est voisine de quelques parties pour dix mille et dont on ne peut espérer pour l'instant extraire économiquement l'uranium par un traitement uniquement réalisé pour celui-ci. Parmi ceux-ci, il faut citer, en France et dans l'Union Française, les schistes bitumineux de la région de Saint-Hippolite (Bas-Rhin), les phosphates de calcium naturels du Maroc et ceux d'alumine du Sénégal; dans ces deux derniers cas, l'industrie chimique utilise ces minerais dans d'autres buts; production d'engrais phosphatés pour les premiers et d'alumine pour les seconds, et dans chaque cas le Commissariat à l'Energie Atomique, en collaboration avec l'industrie privée, se penche sur le problème de la récupération économique de l'uranium, problème d'autant plus délicat à résoudre qu'il faut trouver une solution qui n'interfère pas avec l'opération industrielle principale. Mais le jour où une solution sera trouvée, en particulier pour l'extraction de l'uranium de la solution

d'acide phosphorique dans la préparation de supertriple ou du phosphate bicalcique, une nouvelle source importante d'uranium sera disponible, source que les Etats-Unis essayent aussi d'utiliser à partir de leurs phosphates de Floride.

RAFFINAGE DE L'URANIUM

Une fois l'uranate de sodium obtenu à partir de ces différents minerais, il s'agit de préparer les composés d'uranium de pureté nucléaire. Ce raffinage se fait à l'Usine du Bouchet, dans la partie qui a été montée dès 1947, par la Société des Produits Chimiques des Terres Rares.

Ce raffinage est basé sur la propriété du nitrate d'uranyle d'être soluble dans les solvants organiques oxygénés, propriétés qu'il partage avec les nitrates des éléments de la classification périodique à partir du thorium. Pour extraire complètement, à froid, l'uranium de la solution aqueuse, on part d'une solution riche en nitrate d'ammonium qui sert de relargant et déplace l'équilibre du nitrate d'uranyle dissocié en ions vers la molécule qui, seule, est soluble dans le solvant. L'extraction se fait à contre-courant dans de grandes colonnes garnies d'anneaux Raschig et, tandis que les nitrates de tous les métaux courants restent en solution aqueuse, le solvant, qui peut être de l'éther, ou mieux une cétone moins volatile et de fabrication courante, sort chargé de tout le nitrate d'uranyle si la colonne comportait le nombre suffisant de plateaux théoriques. Le solvant chargé de nitrate d'uranyle est alors réextrait par l'eau qui, si elle est en proportion suffisante (et du fait qu'elle ne contient pas cette fois de relargant) permet la réextraction totale du nitrate d'uranyle. Dans cet ensemble d'opérations, on est passé d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle impure à une solution d'une pureté extraordinaire, le solvant étant recyclé pour de nouvelles opérations. On peut alors sortir l'uranium de la solution, soit par une précipitation ammoniacale d'uranate d'ammonium, soit, ce qui est encore préférable, du point de vue pureté, mais un peu plus onéreux, par une précipitation par de l'eau oxygénée de peroxyde d'uranium UO_4 , un des rares peroxydes de métaux insoluble dans une solution acide; la précipitation du peroxyde raffine donc encore le composé qui doit alors titrer au maximum quelques parties par million de fer, de manganèse et d'autres impuretés courantes et moins d'une partie par million des éléments comme le bore, le lithium, le cadmium et les terres rares qui sont les véritables poisons de l'énergie atomique, en raison de la grande section efficace de capture de leurs noyaux pour les neutrons.

PREPARATION DE L'URANIUM METAL

Cette opération est au point au Bouchet depuis 1950 et a déjà été décrite (1). Elle est l'étape finale de ce cycle de transformation de l'uranium dont une des caractéristiques est la diminution constante des volumes mis en jeu au fur et à mesure des opérations, puisque partant de dizaines ou de centaines de mètres cubes de minerais, de teneurs comprises entre quelques dizaines de parties pour-cent et quelques parties pour mille, on aboutit à quelques litres ou dizaines de litres seulement d'un métal de densité 19.

Le peroxyde d'uranium UO_4 est transformé successivement en oxyde orange UO_3 par chauffage à 300 °C, puis en oxyde brun UO_2 par réduction par l'hydrogène vers 700°. L'oxyde brun à son tour est transformé en fluorure uraneux UF_4 par traitement direct par l'acide fluorhydrique anhydre à 450 °C. Cette transformation du fluorure est une opération délicate

en raison de la corrosion par l'acide fluorhydrique qui impose des matériaux spéciaux et en raison du gonflement de l'oxyde au cours de sa transformation en fluorure; elle a été néanmoins mise au point et est effectuée dans des fours continus verticaux en métal monel, analogues à ceux utilisés pour la réduction de UO_3 en UO_2 . La préparation du fluorure, directement de UO_2 en UF_4 , par l'acide anhydre, une fois au point, paraît la méthode la plus simple et la plus économique; toutes les autres mettent en jeu plusieurs étapes, comme c'est le cas dans l'attaque par l'acide fluorhydrique aqueux, encore utilisée au Bouchet et qui nécessite de longues filtrations de l' UF_4 , et un séchage poussé de ce produit ensuite.

L'élaboration du métal se fait par calciothermie, par action du calcium nucléairement pur (produit dans ce but à un coût voisin de 300 francs belges le kilo, par la Société Electrometallurgique du Planet) sur le fluorure UF_4 (qui doit être extrêmement anhydre pour éviter toutes projections qui abaisseraient le rendement de l'opération) au sein d'une brasque en fluorure de calcium très pur en poudre et en présence d'un creuset en fluorure de calcium fritté, où est recueilli le métal fondu par la chaleur de la réaction qui atteint une température de l'ordre de 1.400°, l'uranium métal fondant vers 1.100 °C. L'opération se fait actuellement par 70 kilos à la fois, le refroidissement du lingot se faisant sous argon, à l'abri de l'air, et le rendement de l'opération, à la suite de perfectionnements, dépasse toujours 99 %, sous forme d'un seul lingot de métal de grande pureté qui sera ultérieurement transformé en barres utilisables dans les piles par l'un des processus suivants: fusion et moulage, laminage ou filage.

Le bref aperçu des opérations de transformations chimiques du cycle de l'uranium donne une image de cette industrie récemment créée en France, grâce à une collaboration technique, étroite et indispensable de l'industrie privée. Le Commissariat à l'Energie Atomique consacre plus du tiers de ses crédits annuels (qui se montaient au total en 1954 à environ 2 milliards de francs belges) pour la recherche, l'exploitation des minerais d'uranium et la production du métal pur, dont on s'efforce sans cesse de diminuer le coût de production par des perfectionnements et modifications à chaque étape du cycle chimique, principalement à l'Usine du Bouchet, sous la direction depuis sa mise en route en 1948, de M. Paul Vertès.

Il est encore difficile de comparer le prix de l'uranium considéré comme combustible nucléaire de l'avenir par rapport au prix des combustibles classiques, car il est difficile de prédire la proportion de l'uranium qui sera utilement transformable en énergie, cette proportion dépendant du problème du « breeding », c'est-à-dire de la fraction de l'isotope abondant l'uranium 238, qui sera pratiquement transformé en plutonium, puis en énergie.

Mais, dès maintenant, il est possible de faire des calculs à partir d'hypothèses conservatrices qui se révéleront très probablement pessimistes par la suite. Ainsi, si l'on suppose qu'il ne soit possible de transformer en chaleur qu'un pour-cent de l'uranium naturel, l'on pourra produire par gramme d'uranium 240 kWh de chaleur, tandis qu'un gramme de charbon ne donne par combustion que 0,008 kWh; si, de plus, on admet que la transformation en électricité de cette chaleur ne se fasse qu'avec un rendement des deux tiers de celui des centrales thermiques, on arrive à un rapport en énergie utile, à poids égal, d'environ 20.000. Si on prend donc pour prix de l'uranium métal le prix clé ci-dessus : 3.000 francs belges le kilo, on peut en déduire que ce nouveau combustible représente, dans les hypothèses pessimistes envisagées, un combustible 4 à 5 fois meilleur marché que le charbon. Il en

(1) L'élaboration de l'uranium métallique à l'Usine du Bouchet du C. E. A., par C. Echner, B. Goldschmidt, P. Vertès. *Bull. de la Soc. Chim.*, t. 18, p. 140 (1951).

résulte qu'il sera peut-être intéressant, dans un avenir relativement peu éloigné, de produire de l'uranium à un prix plus élevé que celui obtenu actuellement et que de ce fait des minerais très pauvres et difficiles à traiter comme les schistes ou certains phosphates naturels prendront alors une grande importance en raison de leur abondance presque illimitée.

Seules des précisions économiques sur le développement de l'énergie atomique permettront de fixer les limites du prix auquel il sera raisonnable de produire l'uranium; ces limites détermineront à leur tour les minerais qu'il sera intéressant de traiter et l'on peut dire qu'un des facteurs principaux du développement de l'énergie atomique sera le progrès qui sera fait dans le traitement économique des minerais pauvres qui, contrairement aux minerais riches de cet élément, sont relativement très abondants à la surface du globe.

Cette communication a donné lieu à l'intervention suivante :

Questions posées par un congressiste.

1° *Pour quelle raison l'oxyde d'uranium n'est pas utilisé directement dans les réacteurs nucléaires à la place de l'uranium métal ?*

2° *Le procédé de production de l'uranium métal par calciothermie ne risque-t-il pas de souiller l'uranium par du calcium ?*

Réponses de l'auteur.

1° Pour éviter l'absorption de neutrons par l'oxygène.

2° Aucune pollution de l'uranium par du calcium n'a été constatée et, de toute façon, des traces de calcium ne seraient pas très gênantes, étant donné la faible aptitude du calcium à absorber des neutrons dans la pile.