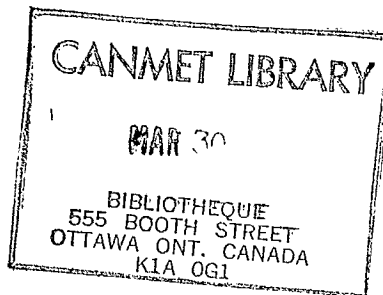
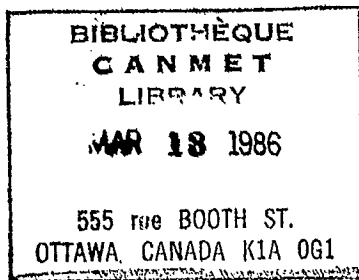


METHODES D'ANALYSES  
A L'USAGE  
DE L'USINE DE  
CONCENTRATION DE L'URANIUM  
par J.C. Ingles  
Partie I      GENERALITES

SER  
622(21)  
C212r  
866 F  
Pt.1

SER  
622(21)  
C212r  
866 F  
Pt. I



NOTE:

Ce document est une traduction intégrale de la version originale anglaise.

Les révisions qui s'imposaient n'ont pu être complétées à temps.

Par conséquent, des erreurs de traduction ont pu être glissées. Nous nous en excusons.

METHODES D'ANALYSES

A L'USAGE

DE L'USINE DE CONCENTRATION DE L'URANIUM

par J.C. Ingles

*Laboratoire des Sciences minérales*

Ministère de l'Énergie, des  
Mines et des Ressources  
Centre canadien de la technologie  
des minéraux et de l'énergie

Monographie 866 de la Direction des mines

Prix: \$10.00

**BIBLIOTHÈQUE CANMET LIBRARY**

## Utilisation du manuel

Le présent manuel comprend trois parties:

La partie I, "Généralités", donne les informations de base qui permettent d'appliquer efficacement les méthodes analytiques présentées dans les parties II et III. Elle sert de référence et ne devrait pas être modifiée.

La partie II, "Méthodes - Uranium et thorium", traite des principaux éléments intéressants ici, l'uranium et le thorium.

La partie III, "Méthodes supplémentaires", comprend des méthodes additionnelles nécessaires au contrôle du traitement et à l'analyse du minerai.

Chacune des trois parties comporte sa propre table des matières.

A chaque méthode correspond un code. Par exemple, "le dosage iodométrique du plomb sous forme de chromate" est codé "Pb-1", et ce numéro apparaît sur chaque page de la description de la méthode. Ainsi, pour retrouver cette description, il faut déterminer le numéro de code du dosage voulu en cherchant à "Plomb" dans la table des matières des méthodes supplémentaires (partie III) puis rechercher, dans la partie III, les pages où il est inscrit: dans l'exemple du plomb, trouver les pages marquées "Pb-1". Les numéros de code apparaissent par ordre alphabétique, et des onglets portant les inscriptions "A à B", "C", "F à M", aident à localiser le numéro de code.

La Division améliore, simplifie continuellement ces méthodes et en élabore de nouvelles; de temps à autre, il sera donc nécessaire de remplacer un texte ou d'ajouter une nouvelle technique à la série. La description d'une méthode récente ou modifiée sera donc insérée selon l'ordre alphabétique dans la partie spécifiée. Une table des matières modifiée accompagnera cette description, et les deux porteront la date d'émission.

"Par ailleurs, l'expérience montre que l'art de l'analyse nous pousse vers de nombreuses autres recherches honorables et profitables.

Plus nous pratiquons cet art, plus notre désir d'étendre nos recherches augmente".(TRAD.)

*LAZARUS ERCKERS*

INTRODUCTION DE

"A treatise on ores and assaying"

(1572)

## Préface

Le traitement de l'uranium représente actuellement une des principales branches de l'industrie minière canadienne et son rendement annuel rivalise avec celui des industries du cuivre, du nickel et de l'or, établies depuis longtemps. Ce niveau de développement a été atteint très vite, et en raison de la croissance accélérée de cette industrie, il a fallu former, aussi rapidement que possible, le personnel nécessaire à toutes les opérations des nouvelles usines.

Une de ces opérations, et non la moindre, est le contrôle analytique. En fait, peu de spécialistes en chimie analytique possèdent des connaissances en chimie de l'uranium; par conséquent, certains d'entre eux, sans expérience ou ayant une expérience dans d'autres secteurs, ont dû maîtriser dans un court laps de temps les méthodes de séparation et les techniques associées aux nouveaux matériaux et modes de traitement. De plus, certaines branches de la technologie de l'uranium sont sujettes à de fréquents changements. Les nouvelles usines emploieront probablement des méthodes de traitement fort différentes, les améliorations découlant de l'expérience des autres usines et des transformations fondamentales de la chimie du traitement.

Avec la disparition de la plupart des secrets qui entouraient auparavant le raffinage, on dispose actuellement d'une importante somme de données sur tous les aspects de ce sujet. Toutefois, ces informations ne

sont presque d'aucune utilité à celui qui n'a pas d'expérience dans le domaine. En réalité, il existe actuellement une carence de travaux pratiques reliant les informations sur les opérations d'un laboratoire de contrôle d'une usine de traitement de l'uranium.

Le but du présent manuel est de combler cette lacune et de fournir en plus des méthodes analytiques éprouvées, les renseignements supplémentaires si nécessaires au bon fonctionnement du laboratoire. Par exemple, les aspects touchant la sécurité au laboratoire et l'efficacité de ses opérations prennent une importance particulière dans son fonctionnement. De plus, des informations de base sur la chimie des minerais et sur les méthodes d'extraction peuvent simplifier la tâche de l'analyste et l'aider à assumer intelligemment ses responsabilités. Enfin, une connaissance des sources d'erreurs dans l'échantillonnage et les manipulations permet d'obtenir des résultats fiables et de déterminer le degré de crédit à leur accorder.

E. A. Brown,

Chef de la Division de radioactivité

Ottawa

1958



PARTIE I

GÉNÉRALITÉS

## PARTIE I - GÉNÉRALITÉS

	Page
Introduction	13
Chapitre 1. Le laboratoire	
Fonctions	15
Locaux du laboratoire, hottes, matériaux de construction	15
Sécurité	17
Utilisation et entretien des ustensiles en platine	19
Utilisation de la balance	20
Entretien des instruments	21
Vérification des résultats	21
Bibliographie	21
<i>Figures</i>	
1.1 Disposition-type d'un local de laboratoire	18
1.2 Formule d'enregistrement des résultats dans les cahiers	21
Chapitre 2. Méthodes d'extraction de l'uranium	
Généralités	23
Lixiviation acide	
Alimentation de l'usine de traitement	26
Extraction de l'uranium	
Précipitation directe	33
Réduction par l'aluminium	33
Echange d'ions	34
Glossaire des termes de l'échange d'ions	42
Extractions par solvant	42
Glossaire des termes de l'extraction par solvant	46
Lixiviation par un carbonate alcalin	
Chimie de la lixiviation	48
Extraction de l'uranium des liqueurs de lixiviation par le carbonate	51
Concentration par gravité	52
Roche stérile	53
Flottation	53
Analyse du produit	53
Bibliographie	54
<i>Figures</i>	
2.1 Installations d'une usine de traitement de l'uranium utilisant la lixiviation acide et l'échange d'ions	24
2.2 Diagramme de l'extraction de l'uranium sur trois colonnes échangeuses d'ions	36
2.3 Courbes d'élution typique (NaCl-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	38
2.4 Schéma des installations d'extraction par solvant d'une usine pilote	43
2.5 Mélangeur-décanteur à quatre étages	44
2.6 Diagramme de la lixiviation sous pression par carbonate alcalin	49

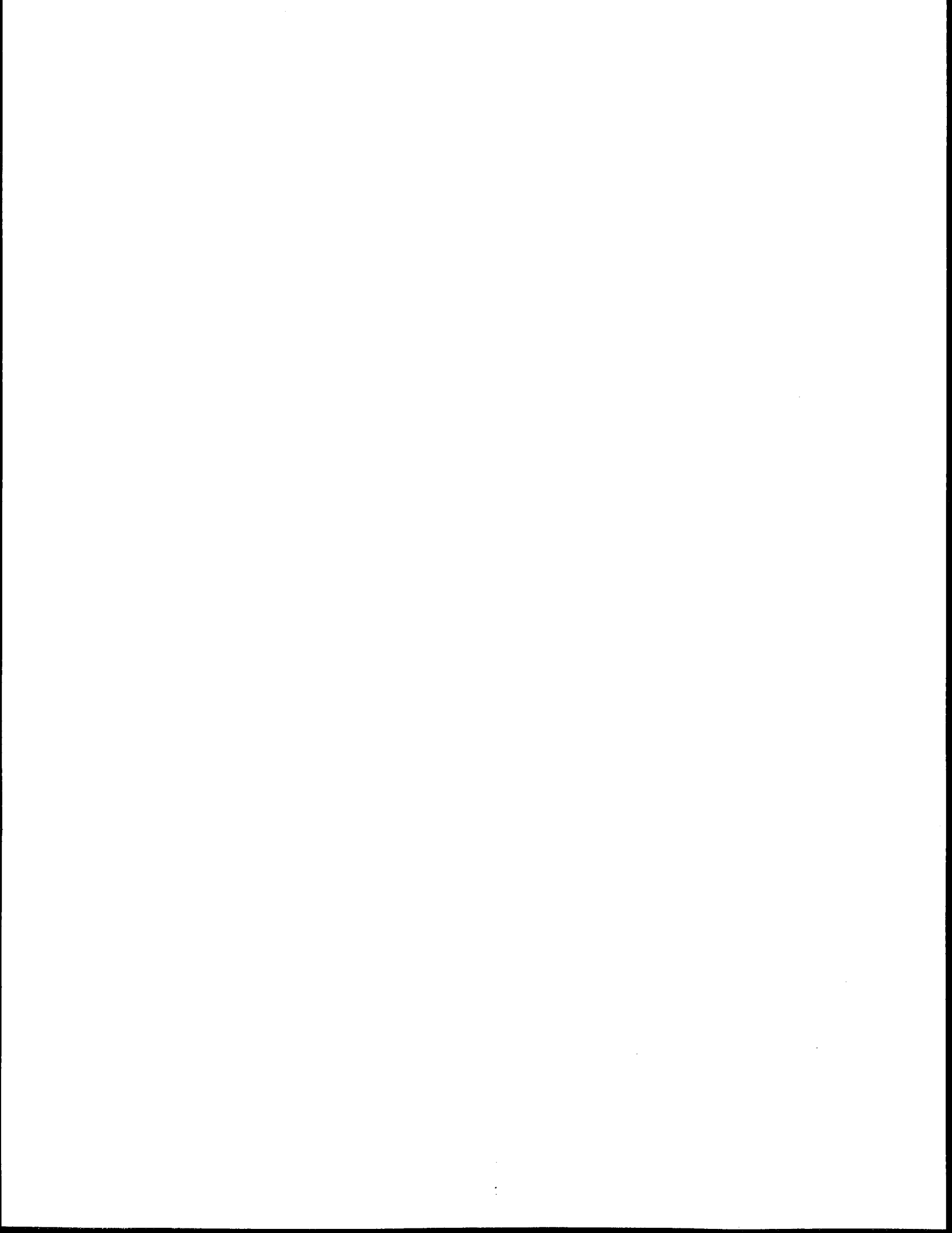
<i>Tableaux</i>	2.1	Gamme de concentrations de certains éléments intéressants dans les minerais des principaux gisements d'uranium	27
	2.2	Classification génétique des gisements d'uranium du Canada	28
	2.3	Minéraux d'uranium les plus courants	30
	2.4	Dosages nécessaires dans la lixiviation acide	31
	2.5	Dosages nécessaires durant la réduction par l'aluminium	34
	2.6a	Dosages nécessaires dans l'échange d'ions	40
	2.6b	Analyse des réactifs utilisés dans l'échange d'ions	41
	2.6c	Analyses de certains réactifs courants - Précipitation après échange d'ions	41
	2.7	Dosage nécessaire - extraction par solvant - amines	47
	2.8	Dosages nécessaires durant la lixiviation par le carbonate	52
	2.9	Composition du précipité (lixiviation par le carbonate)	52
	2.10	Composition d'un produit typique	53
Chapitre 3.		Échantillonnage	
		Généralités	56
		Échantillonnage des minerais et des résidus	
		Principes	56
		Mélange de divers lots d'alimentation	58
		Échantillonneurs automatiques pour solides et pulpes	59
		Méthode de préparation des échantillons, employée par la Division de radioactivité	61
		Échantillonnage de minerai traité "sur demande"	66
		Échantillonnage de solution	67
		Concentrés riches	67
		Résumé	69
		Bibliographie	69
<i>Figures</i>	3.1	Échantillonneur Geco automatique	60
	3.2	Échantillonneur Snyder	61
	3.3	Échantillonneur Vezin	62
	3.4	Échantillonneur à pulpes, à fonctionnement continu	63
	3.5	Schéma de l'unité d'échantillonnage de la direction des mines	64
	3.6	Salle de préparation d'échantillon	65
	3.7	Représentation schématique de l'unité d'échantillonnage de minerai traité "sur demande"	66
	3.8	Schéma de l'échantillonnage de concentrés séchés dans des plateaux	68
	3.9	Ségrégation possible dans les fûts durant le remplissage	68
	3.10	Échantillonneurs à cuillère hélicoïdale	70
<i>Tableaux</i>	3.1	Relation approximative entre la masse de l'échantillon et la granulométrie du minerai	57

	3.2 Masse d'échantillon de minerai à prélever	58
Chapitre 4.	Théorie de la colorimétrie et réduction des erreurs dans dosages colorimétriques	
	Généralités	72
	Colorimétrie: loi de Beer	72
	La fonction erreur en colorimétrie	72
	Colorimétrie différentielle	
	c La fonction erreur	78
	Correction pour la transparence de la cuve	82
	Corrections pour le chemin optique	82
	Correction pour la température	85
	Correction pour l'indice de réfraction	85
	Bibliographie	85
<i>Figures</i>	4.1 Schéma de principes d'un spectrophotomètre	74
	4.2 Diagramme simplifié du circuit illustrant l'utilisation d'un potentiomètre	75
	4.3 Colorimétrie - erreur sur l'absorbance en fonction de la lecture	76
	4.4 Erreurs observées en colorimétrie	77
	4.5 Fonction erreur en colorimétrie différentielle	79
	4.6 Transmittance de trois faisceaux lumineux	80

#### MÉTHODES ANALYTIQUES

Partie II - Uranium et thorium. Voir table des matières de la partie II.

Partie III - Méthodes supplémentaires. Voir table des matières de la partie III.



## Introduction

La production de l'uranium destiné à l'utilisation comme source d'énergie atomique a commencé en 1942, et dès le départ, le Canada s'est révélé un important producteur. Au début, l'oxyde d'uranium était préparé à l'usine de Port Hope de la Eldorado Mining and Refining Ltd. à partir d'un minerai schéidé et de concentrés obtenus par gravité. Ces minerais et concentrés étaient riches en uranium; le type de traitement employé permettait un contrôle adéquat par les méthodes analytiques classiques.

Vers 1946, il devint évident que la production de concentrés et de minerais riches par la mine Eldorado de Port-Radium, au Grand Lac de l'Ours, ne pourrait satisfaire à la demande prévue et qu'en raison de l'essor de cette industrie, il faudrait utiliser des minerais relativement pauvres, y compris les déchets rejetés antérieurement par l'usine de Port-Radium. Le Bureau des Mines a donc entrepris des travaux sur le "Eldorado Project", qui devint par la suite la Division de la radioactivité de la nouvelle Direction des mines.

Ce travail visait au début à récupérer l'uranium des déchets de la concentration par gravité de la mine Eldorado. Les premières études ont été entravées par le manque de méthode précise, rapide et suffisamment sensible pour déterminer la teneur en uranium des résidus provenant d'essais de lixiviation des minerais pauvres, et dans une moindre mesure, par l'absence

de méthodes appropriées au dosage des nombreuses impuretés et des réactifs dont les concentrations prenaient une certaine importance dans l'évaluation des diverses techniques d'extraction. Par conséquent, la recherche et l'amélioration des méthodes de dosage analytique d'une foule d'éléments et d'ions contenus dans les substances uranifères représentaient une partie de ce travail, qui a été réalisé par la section analytique de la Division. Les résultats de certaines de ces recherches ont été publiés dans divers rapports de la Division et dans des revues techniques. Toutefois, d'autres études publiées antérieurement dans des rapports sur un sujet différent, peuvent s'adapter sans grande modification à ce travail; ce fait n'est mentionné que dans des rapports internes.

En raison du récent essor de l'industrie du traitement de l'uranium, il est devenu nécessaire de disposer d'un formulaire, ou d'un manuel de méthodes analytiques, destiné particulièrement aux usines du Canada. La présente publication a été conçue pour répondre à ce besoin.

La Division a analysé des minerais d'uranium provenant des principaux districts miniers du Canada (et de la plupart des gisements d'une éventuelle valeur économique), et étudié également l'application de toutes les méthodes d'extraction connues. Le personnel de la section analytique connaît donc très bien tous les problèmes qui peuvent surgir dans le laboratoire de contrôle de la plupart des usines de traitement de l'uranium.

Pour compléter le Manuel, nous avons toutefois jugé nécessaire d'y ajouter les informations de base sur des sujets comme la conception du laboratoire, la composition du minerai, l'échantillonnage et bien entendu sur la chimie des traitements. Par conséquent, nous avons tenté de traiter ces sujets en détail, sans toutefois prétendre être des experts dans ces domaines, notre but premier n'étant que de présenter un ensemble de méthodes analytiques aussi complet que possible.

-14-

Ces méthodes ne sont pas originales; elles ont été puisées de sources diverses, améliorées et adaptées selon les besoins. Nous ne prétendons pas non plus qu'elles sont uniques ni qu'elles permettent de traiter tous les minerais possibles. Le laboratoire les a expérimentées avec succès, et au cours de leur élaboration, nous nous sommes attachés particulièrement à réduire la durée et la complexité des plus courantes. Toutefois, dans le cas des usines ne traitant qu'un type de minerai, les analystes auront intérêt à élaborer et à adapter des méthodes en fonction de la composition du minerai. Nombre de ces techniques peuvent être raccourcies et simplifiées en éliminant les étapes de séparation qui se rapportent à des éléments absents dans le minerai. A cette fin, nous présentons une description des méthodes, de même qu'une liste des principaux éléments et minéraux qui peuvent se retrouver dans les minerais des diverses régions. Nous essayons également de donner des références bibliographiques qui présentent plus de détails sur les matériaux étudiés ici.



Au cours des premières années d'existence de la Division, la section analytique était supervisée par F.T. Rabbitts, auquel nous devons l'organisation et la direction de la majeure partie du travail.

L'application de la fluorimétrie à l'analyse de l'uranium (qui comprend la plus grande partie du travail du laboratoire d'analyse) et de certaines autres méthodes a été réalisée par J.B. Zimmerman.

La plupart des autres techniques ont été élaborées ou adaptées par R.J. Guest et F. P. Roloson qui a également décrit un bon nombre des méthodes présentées dans ce manuel. D'autres membres du personnel ont également contribué à l'élaboration des méthodes et nous ont aidé à comprendre les principes chimiques qui les régissent. Nous remercions particulièrement J.A.F. Bouvier, A.D. King, A. Coote, D. Barkley, G. Hunt, E. Kornelsen, H.J. Herbst et A.R. Main. Les dessins sont l'oeuvre d'un membre de la Division, C.A. Josling.

Nous tenons à remercier C.A. Bennett de la General Electric Co. de Richland (Washington) de nous avoir permis d'utiliser un exemple sur le problème du mélange d'échantillons extrait de son livre *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry*. Nos remerciements vont aussi à E.A. Bugbee du Massachusetts Institute of Technology qui nous a permis d'employer le tableau extrait de son livre *A Textbook of Fire Assaying*, et à la John Wiley and Sons, Inc., de New York pour sa coopération.

Nous voudrions également exprimer notre gratitude à  
E.A. Brown et à H.W. Smith, respectivement Chef et adjoint au chef de la  
Division de radioactivité, qui nous ont procuré aide et encouragement.

Chapitre 1

LE LABORATOIRE

FONCTIONS

La liste suivante résume les principales fonctions d'un laboratoire de contrôle analytique.

1. Assurer le maintien des diverses variables opératoires (par exemple la concentration des solutions et des réactifs) à des niveaux optimaux.
2. Préserver la pureté des produits.
3. Garantir une extraction maximale des produits.
4. Rechercher les causes de difficultés, s'il y a lieu.
5. Contrôler la qualité des réactifs utilisés et comparer leurs prix d'après la concentration des ingrédients actifs.
6. Déterminer la qualité des produits, comme base de l'établissement des prix.

Ces diverses tâches supposent la plupart des opérations suivantes: (1)

1. Organisation et planification du travail en laboratoire (à court et à long termes).
2. Échantillonnage.
3. Choix et essai des méthodes analytiques.
4. Réalisation des analyses.
5. Détermination, vérification de la précision et de l'exactitude des analyses.

6. Interprétation et application des résultats.
7. Mise sur pied d'un service d'informations générales sur la composition des minerais et des produits, sur les substances brutes et sur la chimie du traitement.

#### LOCAUX DU LABORATOIRE

L'efficacité des opérations du laboratoire repose d'abord sur une bonne conception des locaux et sur un équipement approprié. Ceci comprend non seulement la disposition des paillasse et des installations de service, mais également la spécification des matériaux de construction appropriés qui garantiront de longues périodes d'opérations sans difficultés, et l'emplacement des locaux sur le site de l'usine, emplacement qui permettra de minimiser la propagation de la contamination chimique et de réduire les radiations à de faibles niveaux décelables par radiométrie.

Coleman (2) a présenté les principaux aspects de la planification d'un laboratoire. Il est également possible d'utiliser les catalogues des fournisseurs de matériel comme guide pour la conception et les spécifications de construction des paillasse et des hottes. Toutefois, il ne semble exister que peu d'informations sur la conception des laboratoires de contrôle analytique en mines et en métallurgie particulièrement. Comme dans la plupart des cas où une fonction particulière entre en jeu, la disposition du laboratoire doit permettre d'effectuer le plus rapidement

possible les diverses analyses. Le type de méthodes et la répartition générale du travail ont été établis pour les divers traitements connus et ne changeront peut-être pas radicalement pendant la durée des travaux actuels sur l'uranium; la souplesse des méthodes n'a donc pas une importance considérable.

-16-

La majeure partie du travail porte sur le dosage de l'uranium dans les minerais et résidus. La meilleure méthode connue actuellement est la fluorimétrie (Méthode U-1). Puisqu'il s'agit fondamentalement d'une méthode de microanalyse, elle est extrêmement sensible à la contamination. Elle nécessite également des opérations et un appareillage particulier, qui doivent tous être étudiés avant d'arriver à l'exécution finale. La sensibilité à la contamination en particulier revêt une importance primordiale dans le choix de l'emplacement des locaux du laboratoire et des opérations à y effectuer. On tend, en particulier lorsque les terrains plats convenant à la construction font prime, à ériger le laboratoire très près de l'usine de traitement ou à l'y incorporer. Ceci simplifie également le transport des échantillons vers le laboratoire et l'enregistrement des résultats. A cause de la contamination, il est très important que cette disposition soit faite avec soin pour éviter que la circulation à l'intérieur du laboratoire n'entraîne une contamination. En particulier, vu la friabilité des minéraux uranifères, les minerais pauvres peuvent former une poussière à forte teneur en uranium; le laboratoire ne doit donc pas être situé près des bandes de transporteurs ouverts, des

évents des installations de dépoussiérage (en cas de défektivité d'un dépoussiéreur à sacs) ou même des arbres des ventilateurs de la mine elle-même.

Pour cette raison également, il n'est pas recommandé de placer la section du broyage des échantillons trop près de la partie du laboratoire qui traite les minerais pauvres. Le broyage doit s'effectuer dans une section complètement isolée du reste du laboratoire par une cloison étanche à la poussière; l'entrée de cette section doit être une porte séparée ouvrant sur l'extérieur. Il faut ménager une partie tout à fait indépendante pour la préparation des échantillons de concentrés; elle doit être de préférence dans la section de l'usine où s'effectue la mise en fût finale des concentrés. Exception faite du moment de la pesée de l'échantillon, le concentré ne doit jamais être manipulé dans le laboratoire, et si un mélange particulier s'avère nécessaire, il faut employer un matériel complètement fermé, placé sous une hotte très efficace. Le chapitre 3 décrit en détail la préparation des échantillons.

Les observations habituelles sur les "études de circulation" s'appliquent à la disposition du laboratoire. Il doit être aménagé pour permettre à l'analyste d'effectuer ses travaux en se déplaçant le moins possible. Certaines pièces d'équipement, coûteuses ou rarement utilisées ne peuvent être fournies à chaque analyste; elles doivent donc être placées à la portée de ceux qui s'en servent le plus souvent.

Certaines opérations comportent des risques, en particulier des risques d'incendie, comme dans le cas des fusions au charbon-peroxyde, des extractions par des solvants inflammables etc; elles seront effectuées dans des sections placées de façon à minimiser les dangers pour le laboratoire et son personnel. Les opérations nécessitant des solvants inflammables demandent une attention particulière en raison de la mobilité des vapeurs: si elles constituent une importante partie du travail en laboratoire, il faut leur réserver une pièce séparée, avec sortie de secours sur l'extérieur, chauffage à la vapeur et installations électriques à l'épreuve des vapeurs, système d'humidification et plancher conducteur pour minimiser l'accumulation d'électricité statique.

#### Hottes

Dans nombre des méthodes analytiques suivantes, l'évaporation des solutions à siccité complète en présence d'acide sulfurique doit se faire sous des hottes extrêmement efficaces, munies de puissants ventilateurs. Pour éliminer ces vapeurs, les vitesses de front doivent être d'au moins 150 pieds linéaires par minute. L'efficacité des ventilateurs diminue durant la vie utile du rotor à cause de la corrosion et de l'accumulation de dépôts sur les pales; il faut donc que la capacité installée du ventilateur fournisse une vitesse de 200 pieds linéaires par minute avec un nouveau rotor. On doit toujours disposer de rotors de rechange; le rotor doit être remplacé lorsque le ventilateur fait du bruit ou lorsque la vitesse de front de la hotte tombe à moins de 150 pieds linéaires par minute.

-17-

Il faut réserver au moins une hotte spéciale exclusivement à la manipulation de l'acide perchlorique. Elle doit être en matériaux non poreux, sans bois, peinture ou autres substances organiques, et comporter un dispositif permettant d'envoyer un jet d'eau tant sur l'arrière des chicanes que sur l'évent lui-même. Il est préférable que l'aspiration soit assurée par une souffleuse de type Venturi, pouvant donner la même vitesse de front que dans les autres hottes. L'acide perchlorique joue un si grand rôle dans tous les types d'analyse de minéral qu'il est impossible d'effectuer ce travail sans l'employer; il est aussi impossible de l'utiliser sans au moins prendre la précaution de ménager un endroit où il sera manipulé sans risque.

La figure 1.1 présente le plan d'un local de laboratoire pour un personnel de 10 à 12 membres. Il n'est toutefois que fictif et ne vise qu'à illustrer certains aspects importants. Il ne peut être adapté à une application quelconque sans tenir compte des facteurs particuliers en jeu.

#### Matériaux de construction

Une discussion approfondie sur ce sujet déborderait le cadre de ce manuel. Il est toutefois important d'en tenir compte durant la planification afin d'éviter par la suite les pertes de temps considérables dues aux réparations et aux accidents. Ainsi, le type de construction des tables de cuisine ordinaires est trop léger et ne convient pas aux paillasses de laboratoire. Les matériaux des éviers et des canalisations



doivent être résistants aux acides, et les conduites d'eau en cuivre. Le plancher doit être recouvert d'un matériau résilient, résistant et lisse (sans rainures) pour faciliter un nettoyage à fond. Un linoléum convient parfaitement, sauf dans les sections où on manipule beaucoup de substances caustiques, où il est alors préférable d'employer un revêtement en caoutchouc ou en vinyle.

#### SÉCURITÉ

Les règles générales de sécurité dans un laboratoire d'analyses s'appliquent également ici (3,4) et doivent être observées avec la plus stricte rigueur. Les seules exigences particulières sont:

1. interdiction d'aspirer un liquide dans une pipette avec la bouche.
2. interdiction de manger sur les tables de laboratoire et obligation de se laver soigneusement les mains avant les repas.
3. interdiction d'accumuler de grandes quantités de concentrés, ou d'autres substances fortement actives, dans les zones de travail.
4. propreté dans les zones de manipulation de substances riches en uranium et en thorium pour éviter l'ingestion de ces éléments.

Pour raison de propreté, il faut employer un matériau non poreux, de nettoyage facile, comme l'Arborite ou le Formica, pour couvrir

la surface de travail des paillasses. De plus, il faut effectuer régulièrement des analyses radiométriques, avec un compteur approprié, pour localiser les zones où des contaminations accidentelles ont pu se produire.

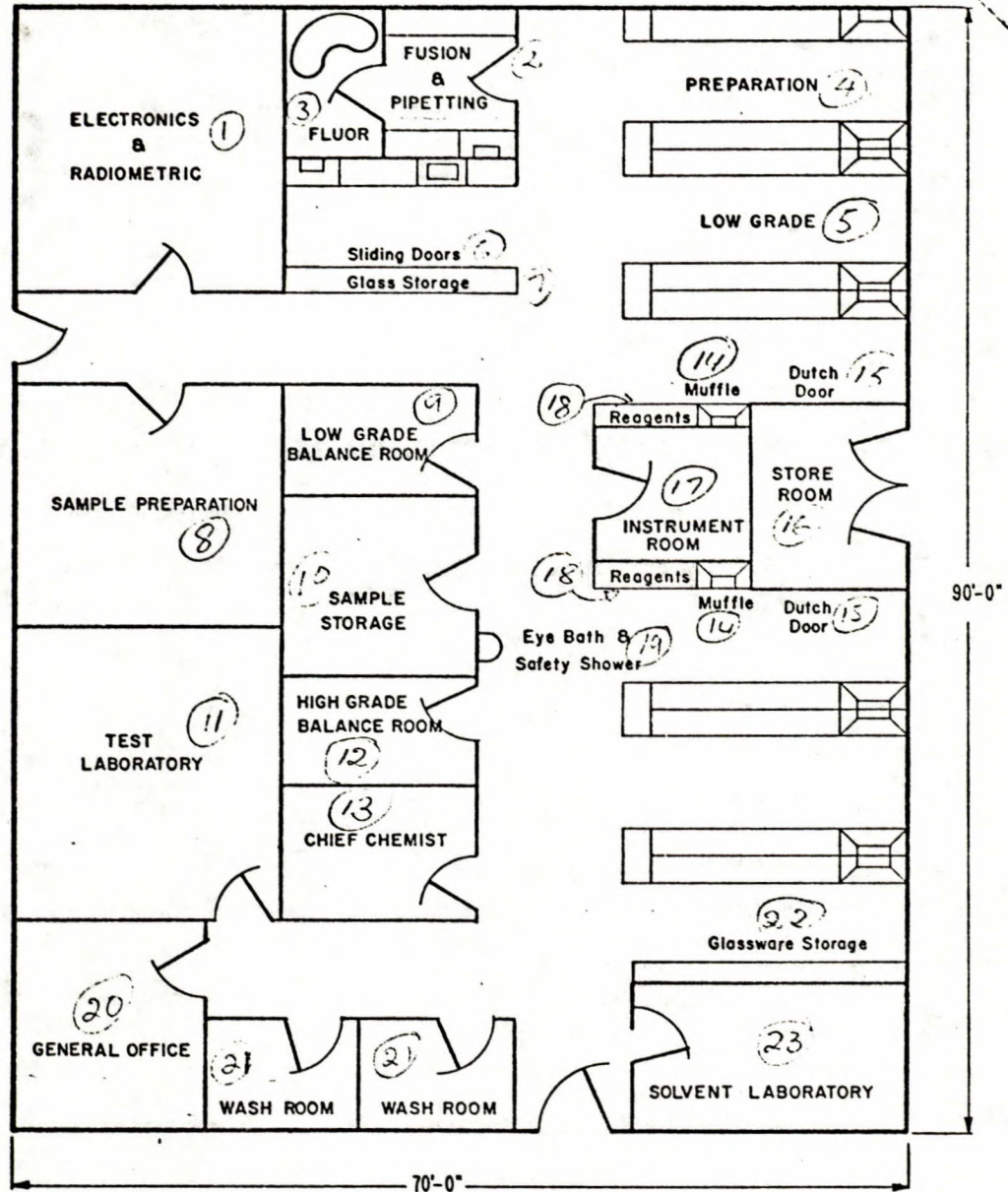
Certaines des analyses demandant des solutions très diluées, il est donc nécessaire d'indiquer aux membres du personnel les bonnes façons de mélanger le contenu des grandes fioles jaugées, car ils ont tendance à les remuer en les tenant par le col dont le verre est extrêmement mince. Certains réactifs toxiques ou dangereux, employés assez fréquemment dans de nombreux laboratoires, sont d'usage encore plus courant dans les laboratoires d'analyses des minerais d'uranium; le personnel doit donc se familiariser avec les précautions à prendre en les manipulant. Le peroxyde de sodium (utilisé pour la décomposition de certains minerais) est un oxydant puissant et réagit violemment avec l'eau. Il doit être conservé dans un endroit sec, loin des matières combustibles et particulièrement des solvants volatils. L'analyste qui s'en sert doit porter des lunettes de protection et travailler autant que possible avec des gants et derrière un écran protecteur.

L'acide fluorhydrique, autre réactif servant à attaquer les minerais réfractaires, peut causer des brûlures douloureuses. Aussi devrait-on appliquer des crèmes protectrices sur la peau en particulier autour des ongles. Nous recommandons également l'usage fréquent du borax et de savons au borax. Là encore, il faut porter des lunettes de protection.

Le fluorure de sodium utilisé en fluorimétrie est un poison systémique, et il faut éviter d'en respirer ou d'en ingérer la poudre. Il est préférable de prélever les pastilles utilisées en fluorimétrie sous une hotte ou même d'utiliser plutôt des pastilles toutes faites.

- 1) Section électronique et radiométrique
- 2) Fusion et pipettage
- 3) Fluor
- 4) Préparation
- 5) Section des minerais pauvres
- 6) Portes coulissantes
- 7) Stockage de verrerie
- 8) Préparation d'échantillon
- 9) Salle des balances (minerais pauvres)
- 10) Stockage d'échantillon
- 11) Laboratoire d'essais
- 12) Salle des balances (minerais riches)
- 13) Chimiste en chef
- 14) Moufle
- 15) Porte coupée
- 16) Magasin
- 17) Salle des instruments
- 18) Réactifs
- 19) Fontaine pour les yeux et douche

- 20) Bureau
- 21) Toilettes
- 22) Stockage de verrerie
- 23) Laboratoire de solvants
- 24) Figure 1.1 - Disposition-type d'un local de laboratoire



(24) FIG. I.1 - SUITABLE FLOOR PLAN FOR LABORATORY BUILDING.

particularly around the nails. The frequent use of borax and borax-type soaps is also recommended. Here again safety glasses should be worn.

The sodium fluoride used in the fluorimetric method is a systemic poison and precautions should be taken to avoid breathing or ingesting the powder. A hood for dispensing the pellets in fluorimetry, or the use of preformed tablets, is considered desirable.

De nombreux solvants et gaz, comme le bisulfure de carbone, l'oxyde de mésityle et le chloroforme (6), ont également une action délétère et ne doivent être employés que dans un endroit bien ventilé (c'est-à-dire sous une hotte où l'air a des vitesses de front appropriées).

On doit aussi disposer de douches, de fontaines pour le lavage des yeux atteints par des substances corrosives, de couvertures anti-feu et d'extincteurs. Il est également important d'avoir une pharmacie de premiers soins et une équipe bien entraînée à traiter rapidement quelqu'un en cas d'accident (7,8).

Nous avons déjà signalé la nécessité de réserver des sections à la manipulation des solvants inflammables (2) et de l'acide perchlorique. Nous n'insisterons toutefois jamais trop sur cette nécessité.

#### UTILISATION ET ENTRETIEN DES USTENSILES EN PLATINE

L'analyse des minerais radioactifs nécessite de grandes quantités d'acide fluorhydrique, ce qui demande d'importants stocks d'ustensiles en platine. Leur achat constitue un déboursé considérable, et même si les articles usagés en platine ont une valeur de reprise élevée (85 % du prix des ustensiles neufs), la plupart sont légers et fragiles et demandent par conséquent plus de précaution et d'attention que les articles en verre ou en porcelaine.

Même si les ustensiles en platine ne s'oxydent pas à l'air quelle que soit la température, et même s'ils ne sont pas attaqués par les

acides, de nombreux produits chimiques peuvent les corroder et les altérer, à une température assez basse.

Les alcalis caustiques, les terres alcalines, les nitrates, les cyanures et particulièrement les hydroxydes de baryum et de lithium attaquent le platine chauffé au rouge. Le peroxyde de sodium en fusion dissout le platine; toutefois, on peut s'en servir sans danger dans des récipients en platine jusqu'à 480 °C (en l'absence de substances oxydables cependant). Le phosphore et l'arsenic attaquent le platine chaud, aussi, ne faut-il pas employer un creuset en platine pour calciner les papiers-filtres renfermant les précipités de phosphate et d'arséniate. Le silicium qui peut se former par réduction de la silice par le carbone rend le platine fragile. A haute température, les composés de métaux facilement réductibles comme l'antimoine, le bismuth, le cuivre, le plomb, l'étain et le zinc forment des alliages à bas points de fusion avec le platine; il faut donc éviter de mettre les ustensiles en platine en contact avec ces métaux. De petits fragments de substance de soudure représentent un danger particulier; aucune soudure n'est donc permise dans les endroits où le platine est utilisé. Il faut éviter de chauffer ce métal dans le cône intérieur de la flamme d'un brûleur, car il peut se former des carbures, et aussi parce que le platine étant perméable à l'hydrogène et au méthane, certains des composés mentionnés précédemment seront réduits sous une forme de produits qui attaquent le platine. Le chlore, les oxydes de chlore, certains chlorures volatils et "l'eau régale" attaquent facilement le platine.

On peut utiliser sans risque le platine pour la fusion du carbonate de sodium, du carbonate de sodium en présence du nitrite ou du nitrate de sodium, du borate de sodium, de bifluorures et de fluorures alcalins, de pyrosulfates ou de bisulfates alcalins, de chlorures de terres alcalines ou d'alcalis sous une atmosphère neutre (fusion de J. Lawrence Smith). On peut également employer des ustensiles en platine pour faire bouillir et évaporer des solutions et des mélanges d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, mais non de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique avec un autre agent oxydant.

On doit toujours manipuler les récipients en platine avec des pinces à bouts de platine. Il ne faut pas laisser deux récipients en platine se toucher lorsqu'ils sont chauds, car il peut se former une soudure par point. Pour les faire refroidir, on doit toujours placer ces ustensiles sur des feuilles de ciment à base d'amiante parfaitement nettoyées (transite); les creusets doivent être maintenus au-dessus du brûleur par des triangles de silice propres (éviter d'employer des triangles en nichrome ou autre). En présence de platine, il ne faut pas utiliser de briquets pyrophoriques qui peuvent libérer des particules de métal incandescent.

Les récipients en platine doivent être frottés régulièrement avec du sable de mer humide et polis pour éliminer l'aspect gris qui résulte de l'altération par la flamme du brûleur.



La fusion en présence de borax, de carbonate de sodium ou de pyrosulphate de potassium suivie d'une ébullition dans l'acide chlorhydrique dilué enlève le ternissement et les impuretés du platine. Nous recommandons d'employer fréquemment des dispositifs de remise en forme pour réparer les articles en platine.

#### UTILISATION DE LA BALANCE

*Pesée des échantillons - Balance chainomatique (échantillons d'au moins 1 gramme):* Placer la nacelle sur le plateau de gauche de la balance et la tare sur celui de droite. Abaisser les supports des plateaux et le fléau complètement. Régler la chaîne de sorte que l'aiguille oscille approximativement à égale distance de part et d'autre du zéro de l'échelle. Relever le fléau, les supports des plateaux et placer les masses nécessaires sur le plateau de droite.

Relever les supports des plateaux et à l'aide d'une spatule, placer de petites portions d'échantillon, en abaissant légèrement le fléau après chaque addition jusqu'à ce que l'aiguille penche vers la droite plutôt que vers la gauche. En soulevant légèrement le fléau chaque fois, enlever de petites portions d'échantillon de la nacelle de sorte que l'aiguille se déplace vers la gauche, puis rajouter quelques grains d'échantillon en tappant légèrement sur la spatule. Lorsque l'équilibre est presque atteint, abaisser complètement le fléau et noter la direction où l'aiguille tend à se stabiliser. De nouveau, soulever le fléau, ajouter ou enlever, quelques

grains d'échantillon jusqu'à ce que l'aiguille oscille approximativement à égale distance de part et d'autre du repère. Avec la pratique, une pesée ne demande pas plus de 3 ou 4 minutes. Il est inutile de perdre du temps à peser l'échantillon avec beaucoup plus de précision que n'exige le reste de l'analyse. Ainsi, il est rarement nécessaire de peser un échantillon de 1 gramme à moins de 5 mg près. Toutefois, le dosage de constituants importants exige des pesées précises. Avec une balance analytique standard (habituellement d'une sensibilité de 0.05 mg par division) la méthode des oscillations doit être employée. La Direction des mines utilise une balance semi-micro uniplateau, à charges constantes et avec affichage optique de toutes les masses inférieures à 0.1 g, ce qui permet un pesage très rapide et précis. Dans ce cas, on ne prélève pas une masse exacte, mais on place plutôt une quantité approximative dans un pèse-substance fermé, taré, sec qui est alors pesé sur la balance. Les détails sur les manipulations de cette balance (Gramatic) sont présentés dans le catalogue 111, de la Fisher Scientific Co. pages 34 et 35.

On doit garder les bonnes balances dans une pièce bien ventilée, séparée du laboratoire et ayant ses propres portes; elles doivent rester propres et ajustées. La balance doit être placée sur une table solide, montée sur un support anti-vibratile, loin des radiateurs de chauffage. Lorsqu'elle n'est pas employée, elle doit être protégée par une housse à enlever *complètement* pendant l'utilisation (particulièrement dans le cas des balances avec lampes de projection refroidies extérieurement).

Les objets à peser doivent être à la même température que la balance. Les creusets seront refroidi pendant 20-30 minutes dans un dessiccateur dont l'agent deshydratant n'est pas nécessairement puissant. Il est préférable d'employer un dessiccateur sous vide: une fois que l'objet chaud y a été introduit, en faisant un vide partiel, l'air peut y pénétrer doucement sans affecter les précipités légers.

Si le précipité est hygroscopique, il doit être pesé de façon approximative, calciné une nouvelle fois, puis pesé rapidement.

#### -21- ENTRETIEN DES INSTRUMENTS

La plupart des analyses décrites ici nécessitent des instruments compliqués comme les appareils de titrage et d'électrodéposition, les fluorimètres et les spectrophotomètres. A part le fait que l'achat et les réparations de ces instruments entraînent des déboursés, les pannes peuvent retarder la réalisation des travaux d'analyse, retards qui coûtent cher. Le meilleur moyen d'assurer le bon entretien d'un instrument est d'en charger un membre du personnel du laboratoire et de lui donner un "calendrier" d'entretien et un "cahier d'enregistrement" spécial où il consignera tous les services et réparations. De plus, une vérification du cahier à l'occasion permet de noter les petites pannes qui, lorsqu'elles surviennent trop souvent, indiquent probablement des défauts plus importantes dans l'équipement.

#### VÉRIFICATION DES RÉSULTATS

Dans un laboratoire, la majeure partie des analyses courantes est

effectuée par des techniciens dont la formation en chimie est souvent assez élémentaire. Il faut donc élaborer une méthode de vérification de tous les résultats. La figure 1.2 montre une formule, imprimée sur un timbre en caoutchouc, grâce à laquelle les analystes peuvent enregistrer les résultats dans les cahiers et vérifier rapidement les calculs.

- 1) R
- 2) Pour
- 3) Echantillon
- 4) Date
- 5) Equivalent ou titre
- 6) g/l
- 7) Moyenne
- 8) Vérificateur
- 9) FIGURE 1.2 - FORMULE D'ENREGISTREMENT DES RÉSULTATS DANS LES CAHIERS

Pour réduire les erreurs de manipulation durant les analyses elles-mêmes, il est préférable de mettre toutes les méthodes par écrit. De cette façon, il est possible d'éliminer grandement les variations dues à la façon de procéder de l'opérateur.

#### Bibliographie

1. Churchill, J.R.: *Anal. Chem.* 28, (1) 9a, Jan. 1956.
2. Coleman, H. C., Ed.: *Laboratory Design*, New York, Reinhold Publishing Corp., 1951

## CARE OF INSTRUMENTS

Most of the analyses described here require the use of complicated instruments, such as titrators, electrodeposition apparatus, fluorimeters and spectrophotometers. Apart from consideration of their initial expense and the cost of repairs, breakdown of these instruments can cause expensive delays in carrying out the analytical work. A good policy is to assign the care of the instrument to one individual in the laboratory, and provide him with a maintenance schedule and a special "maintenance record book" in which to record all service and repairs to the instrument. In this way, proper maintenance can be assured. In addition occasional checking of the record will bring to light any minor breakdowns which, when they occur too frequently, are symptomatic of major faults in the equipment.

## CHECKING RESULTS

The bulk of the analytical work done in the routine analytical laboratory is carried on by technicians, often with only a rudimentary chemical background. A procedure must therefore be set up to ensure that all work can be checked. Figure 1.2 shows a form, set up on a rubber stamp, that can be used to enable analysts to record results in notebooks in such a way as to permit rapid checking of calculations.

①	FOR	②	SAMPLE	DATE	③
				⑤	FACTOR OR TITRE
⑥	% GPL =				
					AVERAGE
⑥	% GPL =				
⑥	% GPL =				⑦
					CK ⑧

⑨ FIG. 1.2 - FORM FOR RECORDING RESULTS IN NOTE BOOKS.

To reduce errors in carrying out the analyses themselves, it is highly desirable that all methods be reduced to writing including every operating detail. In this way, the effect of the operator's technique, as a variable, can be largely eliminated.

### Bibliography

1. Churchill, J. R.: *Anal. Chem.* 28, (1) 9a, Jan. 1956.
2. Coleman, H. C., Ed.: *Laboratory Design*, New York, Reinhold Publishing Corp., 1951.
3. Anon.: *Report of a Conference on The Origins and Prevention of Laboratory Accidents*, London: The Royal Institute of Chemistry, 1949.
4. Linstead, R. P.: *Safety Measures in Chemical Laboratories*, London, H. M. Stationery Office, 1949.

- 22-
3. Anon: Report of a Conference on The Origins and Prevention of Laboratory Accidents, London: The Royal Institute of Chemistry, 1949.
  4. Linstead, R. P.: Safety Measures in Chemical Laboratories, London, H. M. Stationery Office, 1949.
  5. Smith, G. F.: Perchloric Acid, Columbus, The G. F. Smith Chemical Co., 1931.
  - 5b. Smith, G. F.: The Wet Ashing of Organic Matter Employing Hot Concentrated Perchloric Acid. The Liquid Fire Reaction. *Anal. Chim. Acta* 8, 377, 1953.
  6. Van Arsdell, P. M.: *Chem. and Eng. News*, 26, 305, 1948.
  7. Whitehead, K. P.: *Chem. Age*, 131-2, 159-160, Jan. 1957.
  8. The Fisher Scientific Co. Manual of Laboratory Safety (n.d.).
  9. Province of Ontario, Workmen's Compensation Board First Aid Regulations, Toronto, The Workmen's Compensation Board, 1957.
  10. Richards, L.B.: Laboratory Control of the Uranium, Acid and Flotation Plants at the Virginia O.F.S. Gold Mining Company Limited, *J. South Afr. Inst. Min. and Met.*, 57, 544, 1957.

## Chapitre 2

### MÉTHODES D'EXTRACTION DE L'URANIUM

#### GÉNÉRALITÉS

Les méthodes d'analyses décrites ici permettent de traiter autant que possible tous les types d'échantillons rencontrés dans les usines canadiennes. Nous avons mentionnés antérieurement dans ce manuel qu'il est possible de les raccourcir considérablement lorsque l'échantillon ne renferme pas certains groupes particuliers d'éléments interférents. Les renseignements contenus dans le présent chapitre vise à donner à l'analyste les principes de base lui permettant de procéder de la meilleure façon possible.

La discussion suivante décrit les divers traitements et donne les analyses nécessaires ainsi que l'application des résultats analytiques.

Les principaux traitements sont:

1. La lixiviation acide avec
  - a) précipitation sélective
    - i) par réglage du pH
    - ii) par l'emploi d'agents de précipitation sélectifs
  - b) enrichissement par échange d'ions suivi d'une précipitation
  - c) extraction par solvant suivie d'une précipitation
2. La lixiviation par un carbonate suivie d'une précipitation directe
3. La concentration par gravité et flottation.

## LIXIVIATION ACIDE

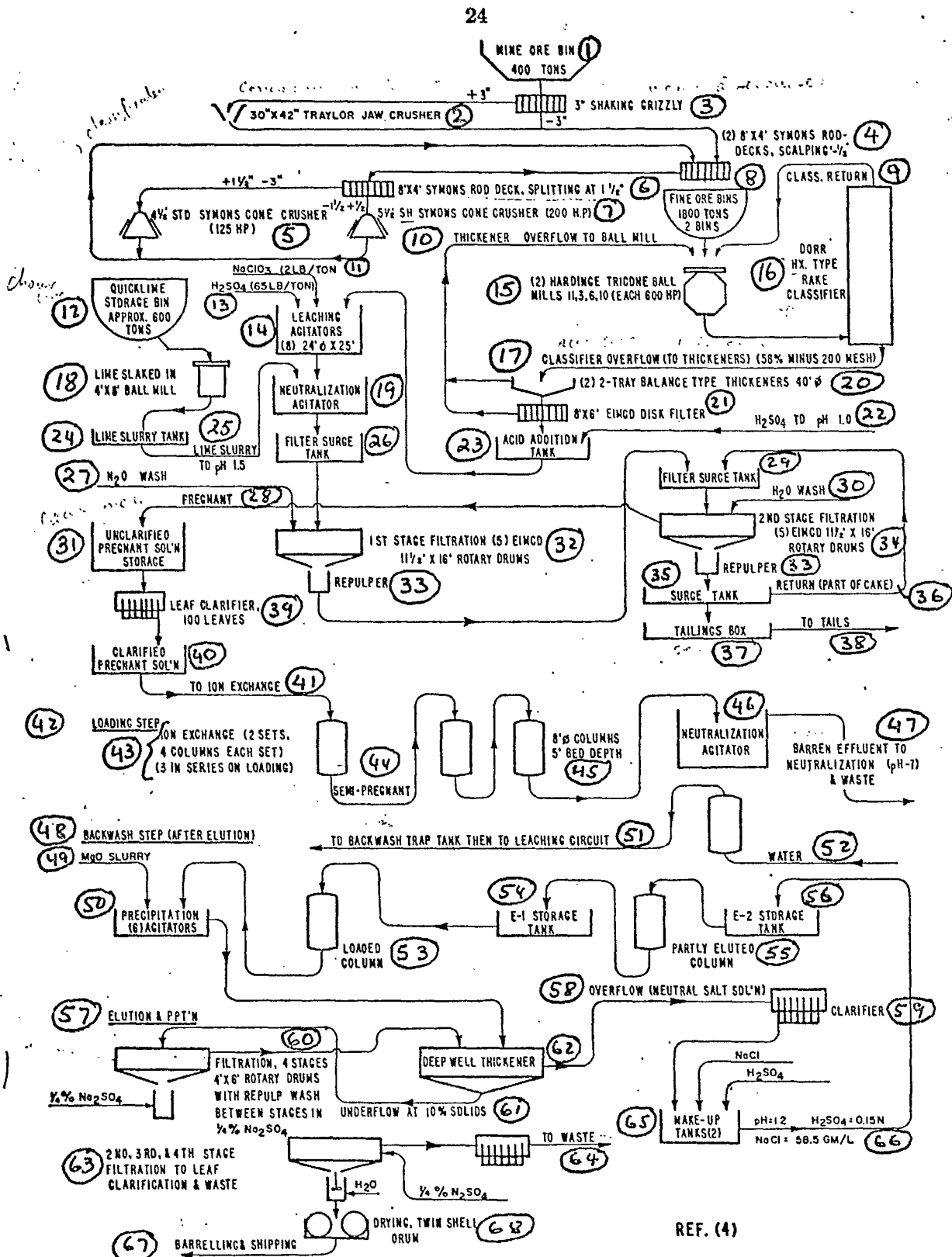
De nombreux acides peuvent être employés pour la lixiviation de l'uranium. Dans la méthode décrite ici, on se sert de l'acide sulfurique qui est un des quelques acides dont l'emploi dans le traitement des minerais pauvres est économique. Dans ce procédé, élaboré d'abord pour les déchets de la concentration par gravité de la Eldorado Mining and Refining Ltd. de Port-Radium (1,2) les concentrations d'acide permettent de garder le milieu à un pH inférieur à 2.0. Les minerais de la région de Bancroft en Ontario, dont les principaux minéraux uranifères sont l'uraninite et de l'uranothorite, sont facilement attaqués durant le même traitement lorsque le pH se situe entre 1.5 et 2.0, tout comme les minerais de la région de Beaverlodge en Saskatchewan. Dans les minerais de Blind River, le minéral le plus réfractaire, la brannérite (complexe uranium - titanate), prédomine habituellement; il faut donc un milieu de plus grande acidité. Les valeurs du pH sont faibles, environ 0.5 au maximum et il est préférable de contrôler la concentration d'acide libre plutôt que le pH, même si la consommation réelle d'acide n'est pas élevée. En présence de phosphates et d'arséniates solubles, le pH doit être maintenu en-dessous de 2 durant la lixiviation, car les phosphates et les arséniates d'uranyles précipitent à un pH supérieur. La présence d'uranium ayant précipité dans les résidus peut être déterminée par la méthode de dosage de l'uranium "secondaire" (Méthode U-2).



- 1) TRÉMIE (400 TONNES)
- 2) CONCASSEUR À MÂCHOIRES TRAYLOR (30" x 42")
- 3) CRIBLE À BARRES, À SECOUSSES (3")
- 4) PRÉCRIBLAGE (-½"), (2) CRIBLES À TIGES SYMONS (8' x 4')
- 5) CONCASSEUR À CÔNE SYMONS STD (4½') (125HP)
- 6) CRIBLE À TIGE SYMONS (8' x 4'), RÉDUCTION A 1½"
- ✕ 7) CONCASSEUR À CÔNE SYMONS (court) (5½') (200 HP)
- 8) SILOS DE FINES, 1800 TONNES (2 SILOS)
- 9) RETOUR DU CLASSIFICATEUR
- 10) TROP-PLEIN DE L'ÉPAISSISSEUR, (VERS BROYEUR À BOULES)
- 11) NaClO<sub>3</sub> (2 LB/TONNE)
- 12) SILO DE CHAUX VIVE (ENVIRON 600 TONNES)
- 13) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (65 LB/TONNE)
- 14) AGITATEURS (8) 24' Ø x 25' (LIXIVIATION)
- 15) (2) BROYEURS À BOULETS TRICONE HARDINGE 11,3,6,10 (600 HP CHACUN)
- ✕ 16) CLASSIFICATEUR À RÂTEAUX DORR TYPE HX
- 17) TROP-PLEIN DU CLASSIFICATEUR (VERS ÉPAISSISSEUR) (58 % à -200 MAILLES)
- 18) CHAUX ÉTEINTE DANS BROYEUR À BOULETS (4' x 8')
- 19) AGITATEUR (NEUTRALISATION)
- 20) (2) ÉPAISSISSEURS À DEUX COMPARTIMENTS SUPERPOSÉS (40' Ø)
- 21) FILTRE À DISQUES EIMCO (8' x 6')
- 22) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1.0)
- 23) RÉSERVOIR POUR ADDITION D'ACIDE

- 24) RÉSERVOIR (SUSPENSION DE CHAUX ÉPAISSE)
- 25) SUSPENSION DE CHAUX ÉPAISSE (pH 1.5)
- 26) RÉSERVOIR INTERMÉDIAIRE (FILTRATION)
- 27) EAU DE LAVAGE
- 28) LIQUEUR-MÈRE
- 29) RÉSERVOIR INTERMÉDIAIRE (FILTRATION)
- 30) EAU DE LAVAGE
- 31) STOCKAGE DE LIQUEUR-MÈRE NON CLARIFIÉE
- 32) PREMIER ÉTAGE DE FILTRATION  
(5) FILTRES ROTATIFS EIMCO (11½' x 16')
- 33) RÉPULPEUR
- 34) DEUXIÈME ÉTAGE DE FILTRATION  
(5) FILTRES ROTATIFS EIMCO (11½' x 16')
- 35) RÉSERVOIR INTERMÉDIAIRE
- 36) RETOUR (PARTIE DU GÂTEAU)
- 37) BAC À DÉCHETS
- 38) VERS SITE D'ÉVACUATION DES DÉCHETS
- 39) CLARIFICATEUR À FEUILLES (100 FEUILLES)
- 40) LIQUEUR-MÈRE CLARIFIÉE
- 41) VERS LES ÉCHANGEURS D'IONS
- 42) ÉTAPE DE CHARGEMENT
- 43) ÉCHANGE D'IONS (2 ENSEMBLES DE 4 COLONNES CHACUN)
- 44) LIQUEUR-MÈRE (SEMI-ÉPUISEE)
- 45) COLONNES DE 8' Ø, HAUTEUR DE LIT DE 5'

- 46) AGITATEUR (NEUTRALISATION)
- 47) EFFLUENT ÉPUISEÉ VERS LA NEUTRALISATION (pH~7)  
DÉCHETS
- 48) LAVAGE EN RETOUR (APRÈS ÉLUTION)
- 49) BOUE DE  $MgO$
- 50) (6) AGITATEURS (PRÉCIPITATION)
- 51) VERS RÉSERVOIR D'EAU DE LAVAGE PAR COURANT ASCENDANT PUIS VERS LE  
CIRCUIT DE LIXIVIATION
- 52) EAU
- 53) COLONNE CHARGÉE
- 54) RÉSERVOIR DE STOCKAGE E-1
- 55) COLONNE PARTIELLEMENT ÉLUÉE
- 56) RÉSERVOIR DE STOCKAGE E-2
- 57) ÉLUTION ET PRÉCIPITATION
- 58) TROP-PLEIN (SOLUTION SALINE NEUTRE)
- 59) CLARIFICATEUR
- 60) FILTRATION: FILTRES ROTATIFS 4' x 6' A 4 ÉTAGES, AVEC LAVAGE DE PULPE  
DANS DU  $Na_2SO_4$  ( $\frac{1}{4}$  %) ENTRE LES ÉTAGES
- 61) SOUSVERSE A 10 % DE SOLIDES
- 62) ÉPAISSISSEUR "PUITS PROFOND"
- 63) DEUXIÈME, TROISIÈME ET QUATRIÈME ÉTAGE DE FILTRATION, CLARIFICATEUR  
A FEUILLES ET ÉLIMINATION
- 64) VERS ÉLIMINATION
- 65) (2) RÉSERVOIRS DE PRÉPARATION
- 66)  $NaCl = 58.5$  G/L
- 67) ENFÛTAGE ET EXPÉDITION
- 68) SÉCHAGE, TAMBOURS JUMELÉS
- 69) FIG. 2.1 - INSTALLATIONS D'UNE USINE DE TRAITEMENT DE L'URANIUM UTILISANT  
LA LIXIVIATION ACIDE ET L'ÉCHANGE D'IONS



69 FIG. 2-1—FLOW SHEET OF A URANIUM MILL USING ACID LEACHING AND ION EXCHANGE.

En général, on effectue la lixiviation des minerais dans un milieu de pH le plus élevé possible (compte tenu des facteurs mentionnés précédemment) pour minimiser la consommation d'acide. Dans les usines qui effectuent la lixiviation à un pH compris entre 1.0 et 2.0 l'acidité du milieu est maintenue à l'aide de dispositifs enregistreurs de contrôle du pH, qui ajoutent automatiquement de l'acide sulfurique à 93 % selon les besoins. Le personnel des opérations s'assure régulièrement du bon fonctionnement de l'équipement en prélevant des échantillons et en utilisant des pHmètres ordinaires branchés sur la ligne. La mesure électrométrique est moins précise lorsque le pH est inférieur à 1.0 parce que (pH mesuré en unités logarithmiques) la véritable concentration d'acide représentée par une unité devient très grande lorsque le pH est faible. De plus, on ne dispose pas de tampons appropriés pour vérifier la précision de l'instrument. Par conséquent, le personnel des opérations effectue le contrôle par "dosage de l'acide libre" (Méthode F.A.-1) des échantillons prélevés. Ces analyses sont vérifiées périodiquement par le laboratoire.

L'oxyde d'uranyle ( $UO_3$ ) se dissout complètement dans l'acide sulfurique dilué. La plupart des minéraux d'uranium inaltérés recèlent cependant d'importantes quantités d'uranium tétravalent. (Dans la pitchblende, ou dans son pendant cristallin, l'uraninite, au moins le 1/3 de la quantité d'uranium peut se trouver sous forme de  $UO_2$ ). L'uranium tétravalent ne se dissout pas assez vite aux pH supérieurs employés à moins qu'un oxydant ne le transforme en uranium uranyle. Un oxydant est également nécessaire

pour contrecarrer l'effet du fer métallique introduit durant le broyage du minerai. Le fer réduit l'uranium en uranium uraneux qui précipite sous forme d'arséniate ou de phosphate uraneux (si la liqueur issue de la lixiviation contient des arséniates et des phosphates), même à des pH inférieurs à 2.0. Dans ce cas, il peut être nécessaire d'utiliser une faible quantité d'oxydant en excès. Si la quantité de fer métallique est considérable, il faudra peut-être l'analyser. Le présent manuel ne donne aucune méthode d'analyse, mais certaines mines ont employé la méthode de Riott (5) à cette fin.

De nombreux oxydants peuvent être utilisés dans ce traitement, mais pour des raisons économiques, le meilleur choix pour la plupart des usines canadiennes demeure le chlorate de sodium. Il semble, par ailleurs, qu'en pratique le chlorate oxyde le fer (toujours présent dans la liqueur de lixiviation) en fer ferrique qui à son tour oxyde l'uranium, le chlorate servant à préserver l'oxydation du fer.

L'ion ferrique joue un autre rôle dans cette liqueur: il transforme les arséniates et les phosphates en complexes, minimisant ainsi la précipitation de l'uranium provoquée par ces ions. Le fer ferreux n'agit pas ainsi. Le fer ferrique transformé en complexe perd son efficacité comme agent d'oxydation de l'uranium uraneux; aussi, pour parvenir à une extraction maximale de l'uranium, faut-il dans certains cas (comme à Port-Radium) contrôler la teneur en fer ferrique de la liqueur pour avoir un excès

d'environ 4 g de fer/l par rapport à la quantité nécessaire à la transformation en complexe de tous les arséniate et phosphates présents. On note ainsi que l'arséniate et le phosphate épuisent indirectement une certaine quantité de chlorate.

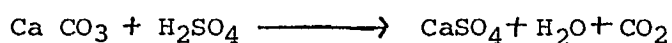
Avec la méthode de vérification rapide (Méthode Fe-2), le personnel de l'usine de traitement contrôle l'addition de chlorate en dosant à intervalle régulier le fer total, le fer ferreux (pouvoir réducteur) et l'excès de chlorate de sodium (pouvoir oxydant). Le laboratoire vérifie les dosages du fer en employant les méthodes colorimétriques (Fe-1 ou Fe-4) ou volumétrique (Fe-3).

Le potentiel des solutions pratiquement exemptes de phosphate ou d'arséniate, mesuré par une combinaison électrode de platine-électrode au calomel saturé, est largement déterminé par le rapport fer ferreux - fer ferrique (à condition que les deux types d'ions s'y retrouvent en quantité suffisante). La f.e.m. de ce système peut donc indiquer la concentration du fer ferrique, si le pH et la concentration du fer total sont constants. En pratique, l'emploi de cette méthode n'a pas été très heureux, principalement à cause des variations de ces quantités et de la concentration de sulfate (car dans une certaine mesure l'ion sulfate transforme le fer ferrique en complexe, réduisant ainsi sa concentration effective). On a cependant observé qu'un potentiel (Pt: E.C.S.) d'environ 400 millivolts indique que les conditions sont propices à la lixiviation (6).

#### Alimentation de l'usine de traitement

Les gisements en amas ne sont pas homogènes; la zone métallifère traverse des roches encaissantes stériles et recèle un matériau trop pauvre pour que son exploitation soit rentable. De plus, même si la teneur en uranium dépasse la valeur minimale, ce minerai peut renfermer des substances indésirables dans l'usine pour d'autres raisons. Par exemple, on négligera le minerai extrait d'une certaine partie du gisement en amas à cause de la présence de grandes quantités de minéraux consommant beaucoup d'acide. Le traitement de minéraux carbonatés comme la calcite, la magnésite, le fer spathique et la rhodochrosite nécessite beaucoup d'acide. On détermine leur présence à partir de la teneur du minerai en carbonate, teneur évaluée soit par "dégagement" de CO<sub>2</sub> (Méthode C-1) soit par "combustion" (Méthode C-2).

A partir de la réaction



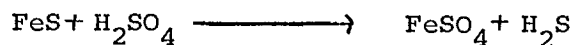
on trouve que 2000 livres d'un minerai renfermant 1 % de CO<sub>2</sub> nécessitent 44.5 livres de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 %).

En plus des carbonates, certains silicates d'aluminium et ferromagnésiens, comme la chlorite et certains oxydes métalliques (l'hématite rouge, par exemple) demandent une grande quantité d'acide contrairement à l'hématite spéculaire (qui se rencontre fréquemment dans les minerais de la région de Beaverlodge). La présence de ces substances dans un minerai peut être confirmée par la détermination "du pouvoir neutralisant" (N.P.-1).



De nombreux minéraux sulfurés se retrouvent fréquemment dans les minerais d'uranium, mais la plupart sont insolubles dans les solutions froides d'acide sulfurique dilué. Les minerais de Blind River renferment une quantité considérable de pyrite (jusqu'à 2 %), dont une partie réagit avec beaucoup d'acide en raison des hautes températures et des plus fortes concentrations employées. Toutefois, seul un faible pourcentage se dissout. Les principaux minéraux sulfurés qui épuisent une certaine quantité d'acide sont la pyrrhotite, la marcasite, la bornite et la chalcopyrite.

A partir de la réaction



on peut estimer que 2000 livres d'un minerai renfermant 1 % de soufre (dans la pyrrhotite) exigeront près de 61 livres d'acide sulfurique (100 %). La teneur en soufre peut être déterminée par gravimétrie (Méthode S-1) ou par combustion (Méthode S-2).

L'apatite et la fluorite sont attaqués dans une certaine mesure; le premier réagit avec une certaine quantité d'acide, car les phosphates primaires se lient à l'ion hydrogène qui n'est alors plus utilisable dans la lixiviation. Il transforme également en complexe le fer ferrique nécessaire à l'oxydation de l'ion uraneux. Les arséniates, qui donnent la même réaction ne se retrouvent en fortes concentrations que dans la liqueur de lixiviation obtenue avec le minerai de Port Radium.

Des essais de lixiviation à petite échelle (3) constituent le plus sûr moyen d'évaluer la quantité d'acide qui réagit avec les minéraux, carbonates compris.

Les tableaux 2.1 et 2.2 donnent une idée des éléments que peuvent receler les minerais canadiens. Le tableau 2.3 indique les propriétés de nombreux minéraux uranifères, et certains des documents de référence (7-14) présentent d'autres informations connexes.

-27- Il est également nécessaire d'analyser le minerai de temps à autre pour rechercher les éléments qui, s'ils se retrouvent dans la liqueur de lixiviation, peuvent créer des interférences au cours de la concentration de l'uranium par une méthode particulière, ou dont la présence dans le précipité final peut rendre le produit impropre à la vente. Par exemple, le molybdène, le titane et les phosphates interfèrent au cours de l'échange d'ions, tandis que le thorium et les fluorures peuvent se retrouver dans le produit final.

- 1) Tableau 2.1
- 2) Gamme de concentrations de certains éléments intéressants dans les minerais des principaux gisements d'uranium
- 3) Location
- 4)  $U_3O_8$   
Séc.†
- 5) \*L'or et l'argent ont été dosée dans tous les cas et ne se retrouvent que sous forme de traces.

① Table 2.1

② Concentration Range for Some Elements of Interest in Ores from the Major Uranium-Producing Fields\*

③ Field	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Sec.† U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ④	ThO <sub>2</sub>	As	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	CO <sub>2</sub> †
Bancroft....	.08-.25	.01-.02	.05-0.3	0	.01-.36	1.2-9.0	<.01-.5
Beaverlodge..	.1-.8	.05-.3	.002-.04	0-.04	.1-1.0	4-16	.2-4.5
Blind River..	.07-.23	.02-.03	.02-.07	.005-.02	.03-.08	3.3-10.1	.01-.4

③ Field	S	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	TiO <sub>2</sub>	Cu	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zr	F
Bancroft....	.2-1.5		.005-.10			.07		.25	<.05-5.0
Beaverlodge..	.05-3.6	.01-.1	.003-.008	.04-.8	.02-.1	<.01			.04
Blind River..	2.5-10.2	.00-.03	.00-.02	.03-.05	.00-.7	<.02	<.02	.01	

⑤\* Gold and silver tested for in all cases, but only traces found.

⑥† U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> soluble in hot Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (Method U-2).

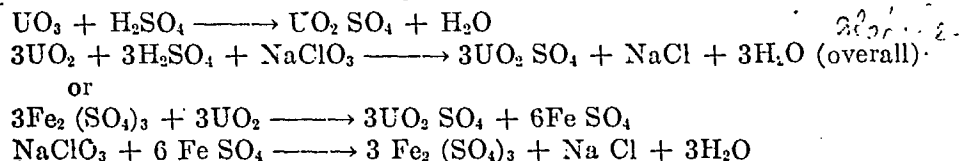
⑦† Acid evolution (Method C-1).

the former are molybdenum, titanium and phosphate, which cause difficulties with the ion exchange process. Thorium and fluoride are examples of materials which are likely to carry through into the product.

A determination of the amount of acid-insoluble material in the ore is occasionally requested, as well as the total solids content of the liquor. Procedures for both are given.

The uranium content of the leached residue (leach tails) must, of course, be determined regularly as a guide to extraction being obtained. The "soluble loss", that is, the uranium lost in the filter cake due to incomplete washing, is found by determining the uranium content of the "rewashed final residue", a sample usually prepared by a member of the operating staff by repulping and thoroughly washing a portion of the "leach tails" with very dilute acid solution. One or other of these samples may also be analyzed for "secondary uranium", if it is suspected that some of the uranium may be reprecipitated after its initial solution, owing, for example, to excess phosphate or arsenate being present, or as a result of an unnoticed increase in pH.

The concentrated acid used in leaching must be checked occasionally. This is supplied or made as 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, since this concentration can be stored and moved in winter. Some mills produce their own acid from sulphur dioxide produced by burning either sulphur or pyrites. This may call for some analytical control. A procedure (S-1) gives methods for determining the sulphur content of crude sulphur and pyrites. The other analyses likely to be encountered, e.g. impurities in the sulphur or the Reich method for controlling the sulphur dioxide content of the burner gas, will be found in *Scott's Standard Methods of Analysis* (15). The reactions in acid leaching may be summarized as follows:



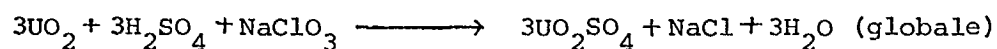
- 6) †  $U_3O_8$  soluble dans une solution chaude de  $Na_2CO_3$  (Méthode U-2)
- 7) † Dégagement de  $CO_2$  (Méthode C-1).  
†

Il est parfois nécessaire de déterminer la teneur du minerai en composés insolubles dans les acides, de même que la concentration totale des solides dans la liqueur. Nous présentons des méthodes utilisables dans chacun de ces cas.

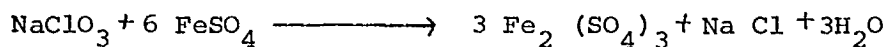
Comme indice du rendement d'extraction, il faut bien entendu déterminer régulièrement la teneur en uranium du résidu lixivié (stériles). On détermine la "perte en composés solubles", (c'est-à-dire la quantité d'uranium demeurant dans le gâteau du filtre après un lavage incomplet), en dosant l'uranium du "résidu final lavé de nouveau": l'échantillon est habituellement préparé par un membre du personnel des opérations en dissolvant de nouveau et en lavant soigneusement une portion des stériles dans une solution acide très diluée. On peut également analyser "l'uranium secondaire" de l'un de ces échantillons, si on suppose qu'une partie de l'uranium a précipité après la première dissolution en raison par exemple de la présence d'un excès de phosphate ou d'arséniate, ou d'une augmentation non remarquée du pH.

Il faut parfois analyser l'acide concentré utilisé pour la lixiviation. Il s'agit de  $H_2SO_4$  à 93 %, fourni tel quel ou préparé, car avec cette concentration il peut être emmagasiné et transporté durant

l'hiver. Certaines usines fabriquent leur propre acide à partir d'anhydride sulfureux produit par grillage du soufre ou des pyrites. Un certain contrôle analytique peut être nécessaire. Le mode opératoire (S-1) indique les façons de déterminer la teneur en soufre du soufre brut et des pyrites. Le *Scott's Standard Methods of Analysis* (15) présente les autres analyses qui peuvent être nécessaires, comme la recherche des impuretés dans le soufre ou le contrôle de la quantité anhydride sulfureux dans le gaz des brûleurs par la méthode Reich. Les réactions qui se produisent durant la lixiviation peuvent être résumées comme suit:



ou



- 1) Tableau 2.2
- 2) Classification génétique des gisements d'uranium du Canada\* (7)
- 3) Type de groupe
- 4) Exemples
- 5) Eléments caractéristiques
- 6) Minéraux caractéristiques
- 7) Uranifères
- 8) Autres
- 9) Granites, syénites  
(dykes, amas, batholithes)
- 10) Bicroft, Dyno, Faraday, Rare Earths and Greyhawk mines
- 11) Th U Zr Si (Ce Fe P)
- 12) Uraninite, uranothorite, thorite, zircon, monazite, allanite, bétafite  
(accessoire)
- 13) Magnétite, sphène
- 14) Pegmatites
- 15) Viking Lake, Foster Lake, Richardson mine
- 16) U Th Nb Ta (Zr Si Ce P Fe F Ti Mo C)
- 17) Uraninite, allanite, pyrochlore, bétafite, euxénite, samarskite,  
thucholite, etc.
- 18) Molybdénite, biotite, magnétite
- 19) Gisements métasomatiques
  - a. Général
  - b. Fénites
- 20) Charlebois L., Beaverlodge Migmatites, Cardiff mine, Normingo
- 21) Gisements d'Oka, exploitation du bassin de Beaucage Mines

- 22) U Th Nb (Ta Ce P F Ti Fe S)
- 23) Uraninite, thorianite, thorite, monazite, silicates de terres rares
- 24) Pyrochlore, bétafite, perovskite
- 25) Biotite, apatite, pyrite, fluorite, molybdénite, magnétite
- 26) Calcite, amphiboles et pyroxènes sodiques, apatite, biotite, magnétite
- 27) Gisements hydrothermaux
- 28) Rocher de Boule, (C.-B.), Grand lac de l'Ours, Marian R.,  
Beaverlodge camp, Theano Pt.
- 29) U C Fe (Cu Pb S V Se Co Ni As)
- 30) Pechblende, thucholite
- 31) Hématite, quartz, calcite, chlorite, chalcopryrite, galène, pyrite,  
arséniures, séléniures, nolanite
- 32) Placers
- 33) Cordillière de C.-B. et Yukon
- 34) Th U Ce P Zr Fe (Nb Ta Ti W Sn)
- 35) Monazite, uraninite, pyrochlore, zircon
- 36) Magnétite, grenat, ilménite, pyrite etc.
- 37) Conglomérats
- 38) Blind River (Ont.)
- 39) U Th Ti Ce P (Cr Zr C)
- 40) Brannérite, uraninite, monazite, pechblende?, thucholite
- 41) Pyrite, anatase, zircon, chromite, traces des sulfures courants,  
hydrocarbures etc.

① Table 2.2  
② Genetic Classification of Canadian Uranium Deposits\*(7)

③ Group Type	Examples ④	Characteristic Elements ⑤	Characteristic Minerals ⑥	
			Uraniferous ⑦	Other ⑧
⑨ GRANITES, SYÉNITES (dykes, stocks, batholiths)	⑩ Bicroft, Dyno, Faraday, Rare Earths and Greyhawk mines	Th U Zr Si (Ce Fe P) ⑪	⑫ Uraninite, uranothorite, thorite, zircon, monazite, allanite, minor betafite	⑬ Magnetite, sphère
⑭ PEGMATITES	⑮ Viking Lake, Foster Lake, Richardson mine	U Th Nb Ta (Zr Si Ce P Fe F Ti Mo C) ⑯	⑰ Uraninite, allanite, pyro- chlore, betafite, euxenite, samarskite, thucholite, etc.	Molybdenite, biotite, magnetite ⑱
⑲ METASOMATIC DEPOSITS	⑳ Charlebois L., Beaverlodge Migmatites, Cardiff mine, Normingo	U Th Ce P Si (F Mo Fe S)	⑳ Uraninite, thorianite, thor- ite, monazite, rare earth silicates	Biotite, apatite, pyrite, fluorite, molybdenite, magnetite ㉓
	㉑ Oka deposits, Beauceage Mines basin property	U Th Nb (Ta Ce P F Ti Fe S) ㉒	Pyrochlore, betafite, perov- skite ㉔	Calcite, soda pyroxene and am- phibole, apatite, biotite, mag- netite ㉕
㉖ HYDROTHERMAL DEPOSITS	㉗ Rocher de Boule, B.C., Gt. Bear Lake, Marian R., Bea- verlodge camp, Theano Pt.	U C Fe (Cu Pb S V Se Co Ni As) ㉙	Pitchblende, thucholite ⑳	Hematite, quartz, calcite, chlor- ite, chalcopyrite, galena, pyrite, arsenides, selenides, nolanite ㉚
㉛ PLACERS	Cordillera of B.C. and Yukon ㉜	Th U Ce P Zr Fe (Nb Ta Ti W Sn) ㉞	Monazite, uraninite, pyro- chlore, zircon ㉟	Magnetite, garnet, ilmenite, py- rite, etc. ㊱
㉟ CONGLOMERATES	Blind River, Ont. ㊲	U Th Ti Ce P (Cr Zr C) ㊳	Brannerite, uraninite, mon- azite, pitchblende?, thu- cholite ㊴	Pyrite, anatase, zircon, chromite traces of common sulphides, hy- drocarbon, etc. ㊵



- 42) Grès
- 43) Middle Lake, (Sask.)
- 44) U Ca P
- 45) Autunite, phosphuranylite
- 46) Hématite
- 47) Gisements phosphatés
- 48) Fernie Group, Rocheuses
- 49) U Ca P C
- 50) Inconnus
- 51) Collophanite, bitume
- 52) Gisements carbonacés
- 53) Schistes marins, lignite en Saskatchewan
- 54) U C H
- 55) Inconnus
- 56) Bitume, lignite
- 57) Chapeaux de fer
- 58) Sur tous les gisements hypogènes
- 59) Fe U Si Se V As S Al  
(Pb Cu Co Ni)
- 60) Uranophane, liébigite, zippeite, "gummites" etc.
- 61) Limonite, érythrite, malachite etc.
- 62) Gisements traversés par des eaux météoriques
- 63) Gisements de Gunnar Mine (en partie) (Fish Hook Bay)
- 64) U Si S
- 65) Uranophane, pechblende secondaire?, thucholite?

66) Barite, Gypse

67) \*Le thorium 230 se retrouve toujours sous forme de traces dans les gisements d'uranium, car il est produit par la désintégration radioactive de l'uranium. Le thorium mentionné dans ce tableau est le thorium 232 uniquement.

Tous les gisements radioactifs contiennent du plomb radiogénique.

Le plomb n'est mentionné dans ce tableau que lorsque la présence d'importantes quantités de plomb "minéral" constitue une caractéristique.

(42) SANDSTONES	(43) Middle Lake, Sask.	U Ca P (44)	(45) Autunite; phosphuranylite	Hematite (46)
(47) PHOSPHATE DEPOSITS	(48) Fernie Group, Rocky Mountains	U Ca P C (49)	Unknown (50)	Collophanite, bitumen (51)
CARBONACEOUS DEPOSITS 52	Marine shales, lignite in Saskatchewan (53)	U C H (54)	Unknown (55)	Bitumen, lignite (56)
(57) GOSSAN CAPPINGS	On all hypogene deposits (58)	Fe U Si Se V As S Al (Pb Cu Co Ni) (59)	Uranophane, liebigite, zippeite, "gummite", etc. (60)	Limonite, erythrite, malachite, etc. (61)
(62) DEPOSITS TRAVERSED BY METEORIC WATERS	(63) Gunnar Mine (in part) Fish Hook Bay deposits	U Si S (64)	(65) Uranophane, secondary? pitchblende, thucholite?	Barite, gypsum (66)

(67) \* Thorium <sup>230</sup> is always present as traces in uranium deposits because it is a product of radioactive decay of uranium. Thorium listed in this table includes thorium <sup>232</sup> only.

All radioactive deposits contain radiogenic lead. Lead is listed in this table only where significant amounts of "ore lead" are characteristic.

- 1) Tableau 2.3 Minéraux d'uranium les plus courants
- 2) Minéral
- 3) Principaux éléments présents
- 4)  $U_3O_8$  (%)
- 5)  $ThO_2$  (%)
- 6) Couleur habituelle
- 7) Aspect habituel
- 8) Dureté et densité
- 9) Forme cristalline
- 10) Minéraux filoniens
- 11) Pechblende
- 12) Uranium, Plomb
- 13) A 91 habituellement, à 80 au Canada
- 14) Noir d'acier
- 15) Noir verdâtre
- 16) Noir grisâtre
- 17) Pousseux
- 18) Mat
- 19) 5-6 et 6-8
- 20) Massive
- 21) Arrondie
- 22) Botryoïde
- 23) Rubanée

- 24) Thucholite
- 25) Carbone  
Hydrogène  
Oxygène
- 26) Variable
- 27) Noir de jais
- 28) Brillant
- 29) Mat
- 30) 3.5-4  
1.77
- 31) Massive
- 32) Modulaire
- 33) Gummite
- 34) Uranium  
Plomb
- 35) A 76
- 36) Jaune  
Orange  
Noir
- 37) Mat  
Gras
- 38) 2.5-5  
3.9-6.4
- 39) Massive
- 40) Arrondie
- 41) Croûtes
- 42) Pellicules
- 43) Uranophane

- 44) Uranium  
Silicium  
Calcium  
Plomb
- 45) A 60
- 46) Jaune
- 47) Gras nacré
- 48) 2-3  
3.8-3.9
- 49) Massive
- 50) Fibres fines
- 51) Croûtes  
Pellicules
- 52) Torbernite  
Métatorbernite
- 53) Uranium  
Cuivre  
Phosphore
- 54) A 60
- 55) Vert
- 56) Gras nacré
- 57) 2-2.5  
3.2-3.6
- 58) Petites tablettes carrées
- 59) Micacées
- 60) Lamelles
- 61) Autunite  
Méta-autunite
- 62) Uranium  
Calcium  
Phosphore

- 63) A 60
- 64) Jaune
- 65) Nacré
- 66) 2-2.5  
3.0-3.2
- 67) Semblable à la torbernite
- 68) Pegmatites
- 69) Uraninite
- 70) Uranium  
Thorium  
Terres rares  
Plomb
- 71) A 95 habituellement, 80 au Canada
- 72) A 15
- 73) Noir
- 74) Semblable à l'acier  
Mat  
Poisieux
- 75) 5-6  
8-10.6
- 76) Cristaux  
Cubes  
Octaèdre
- 77) Thorianite  
(uranoan)
- 78) Thorium  
Uranium  
Terres rares  
Plomb
- 79) A 37, habituellement moindre
- 80) A 93

- 81) Noir  
Noir grisâtre ou brunâtre
- 82) Submétallique
- 83) 5-7  
6.7-9.7
- 84) Cristaux  
Cubes
- 85) Bramérite
- 86) Uranium  
Thorium  
Terres rares  
Titane  
Silice
- 87) A 43
- 88) 0.3-4
- 89) Noir à brun
- 90) 4.8-5.4  
4.5
- 91) Grains prismatiques, habituellement métamictes et altérés
- 92) Euxénite  
Polycrase  
Eschynite  
Priorite
- 93) Niobium  
Tantale  
Titane  
Terres rares  
Uranium  
Thorium
- 94) A 15, habituellement inférieur à 10
- 95) A 17
- 96) Noir  
Brun



97) Vitreux  
Résineux

98) 5.5-6.5  
4.5-5.7

99) Massive  
Grossier  
Cristaux

100) \*Ref. 13

† Négligeable

† Ces données ont été interpolées dans le tableau original. On a récemment mis en doute le caractère minéral de la bramérite. Des travaux effectués par notre Division semble le confirmer.

① Table 2.3

## The More Common Uranium Minerals\*

② Mineral	③ Chief elements present	④ U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> %	⑤ ThO <sub>2</sub> %	⑥ Usual colour	Usual lustre	Hardness and S.G.	Habit
(10) Vein Minerals (11) Pitchblende	(12) Uranium Lead	(13) To 91 usually to 80 in Canada	† 14	15 Steely black Black 15 Greenish black 16 Greyish black	Pitchy, <sup>17</sup> Dull <sup>18</sup>	5-6 and <sup>19</sup> 6-8 <sup>20</sup>	Massive <sup>20</sup> Rounded <sup>21</sup> Botryoidal <sup>22</sup> Banded <sup>23</sup>
24 Thucholite	Carbon <sup>25</sup> Hydrogen Oxygen	Variable <sup>26</sup>	†	27 Jet black 2.7	Brilliant <sup>28</sup> Dull <sup>29</sup>	3.5-4 1.77 <sup>30</sup>	Massive <sup>31</sup> Nodules <sup>32</sup>
33 Gummite	34 Uranium Lead	To 76 35	†	36 Yellow Orange Black	Dull <sup>37</sup> Greasy	2.5-5 <sup>38</sup> 3.9-6.4	Massive <sup>39</sup> Rounded <sup>40</sup> Crusts <sup>41</sup> Films <sup>42</sup>
43 Uranophane	44 Uranium Silicon Calcium Lead	45 To 60	†	46 Yellow	47 Greasy Pearly	48 2-3 3.8-3.9	Massive <sup>49</sup> Fine fibrous <sup>50</sup> Crusts Films <sup>51</sup>
52 Torbernite Métatorbernite	53 Uranium Copper Phosphorus	To 60 54	†	55 Green	56 Greasy Pearly	57 2-2.5 3.2-3.6	Small <sup>58</sup> square tablets Micaceous <sup>59</sup> Scaly <sup>60</sup>
61 Autunite Méta-autunite	62 Uranium Calcium Phosphorus	To 60 63	†	64 Yellow	65 Pearly	66 2-2.5 3.0-3.2	Like <sup>67</sup> torbernite
68 Pegmatite Minerals	70 Uranium	71 To 95 usually	72 To 15	73 Black	74 Steely Dull Pitchy	75 5-6 8-10.6	76 Crystals Cubes Octahedra
(69) Uraninite	Thorium Rare earths Lead	80 usually 80 in Canada	81 To 93	82 Black Greyish or brownish black	Sub- metallic <sup>82</sup>	5-7 <sup>83</sup> 6.7-9.7	Crystals <sup>84</sup> Cubes
77 Thorianite (uranoan)	78 Thorium Uranium Rare earths Lead	To 37 usually 79 less	88 0.3-4	89 Black to brown		90 4.8-5.4 4-5	Prismatic <sup>91</sup> grains, usually metamict, and usually altered
85 Brannerite †	86 Uranium Thorium Rare earths Titanium Silica	To 43 87			97	98 5.5-6.5 4.5-5.7	Massive <sup>97</sup> Rough Crystal forms
92 Euxenite Polycrase Eschynite Priorite	93 Columbium Tantalum Titanium Rare earths Uranium Thorium	To 15 usually less than 10	95 To 17	96 Black Brown	Glassy Resinous		

100\* Ref. 13

† Negligible

‡ These data have been interpolated into the original table. The validity of brannerite as a mineral species has recently been questioned. Work in this Division appears to confirm its authenticity.

- 1) Tableau 2.3 (suite)
- 2) Minéraux d'uranium les plus courants (suite)
- 3) Minéral
- 4) Principaux éléments
- 5)  $U_3O_8$  (%)
- 6)  $ThO_2$  (%)
- 7) Couleur habituelle
- 8) Aspect habituel
- 9) Dureté et densité
- 10) Forme cristalline
- 11) Pegmatites (suite)
- 12) Pyrochlore  
Microlite  
Ellsworthite  
Hatchéttolite
- 13) Niobium  
Tantale  
Titane  
Uranium  
Calcium
- 14) A 20
- 15) A 5
- 16) Noir  
Brun  
Jaune
- 17) Vitreux  
Résineux
- 18) 5-5.5  
4.2-6.4
- 19) Arrondie
- 20) Nodules ou cristaux octaédriques
- 21) Fergusonite  
Formanite

- 22) Niobium  
Tantale  
Terres rares
- 23) A 9
- 24) A 5
- 25) Noir  
Brun
- 26) Vitreux  
Résineux
- 27) 5-6  
4-6
- 28) Cristaux tétragonaux
- 29) Masses
- 30) Samarskite
- 31) Niobium  
Tantale  
Terres rares  
Uranium  
Fer
- 32) A 20  
habituellement 8-15
- 33) A 3.6
- 34) Noir  
Brun
- 35) Vitreux  
Résineux
- 36) 5-6  
4-6
- 37) Cristaux grossiers
- 38) Massive
- 39) Uranothorite

- 40) Thorium  
Uranium  
Silicium  
Terres rares
- 41) A 27
- 42) A 50
- 43) Noir  
Brun
- 44) Vitreux  
Mat
- 45) 4-5  
4-5
- 46) Cristaux tétragonaux
- 47) Grains
- 48) Zircon  
Cyrtolite
- 49) Zirconium  
Silicium  
Terres rares
- 50) A 1.5
- 51) A 1
- 52) Brun  
Rougeâtre  
Grisâtre
- 53) Vitreux  
Mat
- 54) 3-7.5  
3.6-4.7
- 55) Cristaux tétragonaux
- 56) Thucholite

- 57) Carbone, hydrogène, oxygène
- 58) Variable
- 59) Variable
- 60) Noir
- 61) Brillant  
Mat
- 62) 3.5-4  
1.77
- 63) Nodules
- 64) Grossier
- 65) Gummite
- 66) Uranium  
Thorium  
Plomb
- 67) A 76
- 68) A 25
- 69) Orange  
Jaune
- 70) Mat  
Cireux
- 71) 2.5-5  
3.9-6.4
- 72) Massive
- 73) Arrondie
- 74) Uranophane
- 75) Uranium  
Silicium  
Calcium  
Thorium

- 76) A 60
- 77) A 3
- 78) Jaune
- 79) Gras  
Nacré
- 80) 2-3  
3.8-3.9
- 81) Massive
- 82) Fibres fines

- 
- 1) Tableau 2.4
  - 2) Dosages nécessaires dans la lixiviation acide
  - 3) Echantillon
  - 4) Dosage
  - 5) Gamme de concentrations  
(% ou g/l)
  - 6) Fréquence
  - 7) Méthode
  - 8) Alimentation
  - 9) Uranium
  - 10) Uranium "secondaire"
  - 11) Fer
  - 12) Fer métallique
  - 13) Arsenic
  - 14) 0.05-0.5

- 15) 0.005-0.2
- 16) 1-10
- 17) Mixte (chaque jour)
- 18) Mixte (chaque mois)
- 19) Occasionnellement
- 20) Mixte (chaque jour)
- 21) Occasionnellement
- 22) Occasionnellement

-32-

## Tableau 2.4 (suite)

Dosages nécessaires lors de la lixiviation acide

- 23) Phosphore
- 24) Soufre total
- 25) Soufre de sulfate
- 26) Soufre de sulfure
- 27) Carbonate
- 28) Graphite
- 29) Substances insolubles dans les acides
- 30) Analyse granulométrique
- 31) Occasionnellement
- 33) Mixte (chaque jour, selon la région)
- 34) Mixte (chaque jour)
- 35) Occasionnellement
- 36) par différence
- 37) par différence



① Table 2.3—Concluded

## ② The More Common Uranium Minerals—Concluded

③ Mineral	④ Chief elements present	⑤ U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> %	⑥ ThO <sub>2</sub> %	⑦ Usual colour	⑧ Usual lustre	⑨ Hardness and S.G.	⑩ Habit
⑪ <i>Pegmatite Minerals—con.</i>							
⑫ Pyrochlore	⑬ Columbium	⑭ To 20	⑮ To 5	⑯ Black	⑰ Vitreous	⑱ 5-5.5	⑲ Rounded crystals or nodules
⑫ Microlite	Tantalum			Brown	Resinous	4.2-6.4	
⑫ Ellsworthite	Titanium			Yellow			
⑫ Hatchettolite	Uranium						
	Calcium						
⑳ Fergusonite	⑳ Columbium	㉓ To 9	㉔ To 5	㉕ Black	㉖ Vitreous	㉗ 5-6	㉘ Tetragonal crystals
㉑ Formanite	㉒ Tantalum			Brown	Resinous	4-6	㉙ Masses
	Rare earths						
㉒ Samarskite	㉓ Columbium	㉔ To 20 usually	㉕ To 3.6	㉖ Black	㉗ Vitreous	㉘ 5-6	㉙ Rough crystals
	Tantalum			Brown	Resinous	4-6	㉚ Massive
	Rare earths	8-15					
	Uranium						
	Iron						
㉓ Uranothorite	㉔ Thorium	㉕ To 27	㉖ To 50	㉗ Black	㉘ Vitreous	㉙ 4-5	㉚ Tetragonal crystals
	Uranium			Brown	Dull	4-5	㉛ Grains
	Silicon						
	Rare earths						
㉔ Zircon	㉕ Zirconium	㉖ To 1.5	㉗ To 1	㉘ Brown	㉙ Vitreous	㉚ 3-7.5	㉛ Tetragonal crystals
㉕ Cyrtolite	Silicon			Reddish	Dull	3.6-4.7	
	Rare earths			Greyish			
㉖ Thucholite	㉗ Carbon	㉘ Variable	㉙ Variable	㉚ Black	㉛ Brilliant	㉜ 3.5-4	㉝ Nodules
	Hydrogen				Dull	1.77	㉞ Rough
	Oxygen						
㉗ Gummite	㉘ Uranium	㉙ To 76	㉚ To 25	㉛ Orange	㉜ Dull	㉝ 2.5-5	㉞ Massive
	Thorium			Yellow	Waxy	3.9-6.4	㉟ Rounded
	Lead						
㉘ Uranophane	㉙ Uranium	㉚ To 60	㉛ To 3	㉜ Yellow	㉝ Greasy	㉞ 2-3	㉟ Massive
	Silicon				Pearly	3.8-3.9	㊱ Fine fibrous
	Calcium						
	Thorium						

① Table 2.4

## ② Typical Analysis Required for Acid Leach Process

③ Sample	④ Analysis Required	⑤ Range % or gm/l	⑥ Frequency	⑦ Method
⑧ Feed	⑨ Uranium	⑩ 0.05-0.5	⑪ daily composite	U-1
	⑫ "Secondary" Uranium	⑬ 0.005-0.2	⑭ monthly composite	U-2
	⑮ Iron	⑯ 1-10	⑰ occasionally	Fe-1
	⑱ Metallic Iron		⑲ daily composite	
	㉒ Arsenic		㉓ occasionally	As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2

- 38) Fractions de matière d'alimentation obtenues par criblage
- 39) Uranium
- 40) Occasionnellement
- 41) Liqueur de lixiviation
- 42) Uranium
- 43) Mixte (chaque jour)
- 44) U-1 ou U-3
- 45) Fer total
- 46) Mixte (chaque jour)
- 47) Fer ferrique
- 48) Fer ferreux
- 49) Pouvoir oxydant  
ou pouvoir réducteur
- 50) Chaque jour
- 51) Dans certaines régions:
- 52) Acide libre
- 53) Arsenic
- 54) Phosphore
- 55) Thorium
- 56) Titane
- 57) Molybdène
- 58) Fluorure
- 59) Occasionnellement
- 60) Chaque jour

- 61) Résidu
- 62) Uranium
- 63) Mixte (chaque jour)
- 64) Mixte (chaque mois)
- 65) Uranium secondaire
- 66) Occasionnellement
- 67) Arsenic
- 68) Phosphore
- 69) Thorium
- 70) Titane
- 71) Fluorure
- 72) Substance insoluble dans les acides
- 73) Fractions de résidu obtenues par criblage  
(en même temps que des fractions de matières  
d'alimentation obtenues par criblage)
- 74) Uranium
- 75) Résidu final lavé de nouveau
- 76) Uranium
- 77) Mixte (chaque jour)

Table 2.4—Concluded  
 Typical Analysis Required for Acid Leach Process—Concluded

Sample	Analysis Required	Range % or gm/l	Frequency	Method
Feed— <i>con.</i>	23 Phosphorus		31 occasionally	As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2
	24 Total Sulphur		32 daily composite (depends on area)	S-1 or S-2
	25 Sulphate Sulphur		33 daily composite (depends on area)	S-1
	26 Sulphide Sulphur			by difference 36
	27 Carbonate		34 daily composite	C-1 or C-2
	28 Graphite		35 occasionally	by difference 37
	29 Acid Insoluble			A.I.-1
	30 Screen Analysis			
38 Feed sample screen fractions	Uranium 39	0.001-1.0	occasionally 40	U-1
Leach liquor	Uranium 42	0.5-5	daily composite 43	U-1 or U-3 44
	Total Iron 45	1-10	daily composite 46	Fe-2
	Ferric Iron 47		daily composite 46	Fe-1
	Ferrous Iron 48		daily composite 46	by difference 48a
	Oxidizing Power 49 or Reducing Power		daily 50	Fe-2
	<i>In some areas:</i> 51			
	Free Acid 52		daily 50	F.A.-1
	Arsenic 53		daily 50	As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2
	Phosphorus 54		daily 50	As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2
	Thorium 55		daily 50	Th-2
	Titanium 56		occasionally 59	Ti-1
	Molybdenum 57		occasionally 59	Mo-1
	Fluoride 58		daily 60	F-1
	Residue 61	Uranium 62	0.001-0.05	daily composite 63 monthly composite 64
Secondary Uranium 65		0.001-0.05	occasionally 66	U-2
Arsenic 67			occasionally 66	As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2
Phosphorus 68			occasionally 66	As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2
Thorium 69			occasionally 66	Th-1
Titanium 70			occasionally 66	Ti-1
Fluoride 71			occasionally 66	F-1
Acid Insoluble 72		occasionally 66	A.I.-1	
73 Residue screen fractions (In conjunction with feed screen fractions)	Uranium 74	0.001-0.1	occasionally 66	U-1
5 Rewashed final residue	Uranium 76	0.001-0.05	daily composite 77	U-1

## Extraction de l'uranium:

### Précipitation directe

La méthode d'extraction de l'uranium la plus simple consiste à précipiter l'hydroxyde d'uranium, l'oxyde d'uranium hydraté ou le diuranate en amenant la liqueur de lixiviation à un pH supérieur au pH de précipitation de l'uranium. Pour cela, on emploie un agent de neutralisation peu coûteux comme la soude caustique, l'ammoniaque ou l'hydroxyde de magnésium. La chaux ne convient pas, car elle donne du sulfate de calcium qui dilue le produit et en diminue la qualité. De nombreux cations contenus dans la liqueur précipitent; il est toutefois possible de provoquer la précipitation de certaines impuretés d'abord (le fer ferrique par exemple) en maintenant le pH à une valeur intermédiaire puis en filtrant. L'uranium peut alors être extrait du filtrat par précipitation. Le manuel de Britton (17) présente des données sur les pH de précipitation. En général, cette méthode s'avère peu pratique.

Une méthode modifiée comporte certains avantages: le fer ferrique est d'abord réduit en fer ferreux qui précipite à un pH assez élevé; ainsi, l'uranium peut être extrait en une seule étape. Ce procédé coûte cher et son emploi n'est justifié que si la concentration d'uranium dans la liqueur est suffisante (5 g/l par exemple).

Il est aussi techniquement possible de transformer les impuretés en complexe au moyen de chélateurs organiques puis de précipiter l'uranium en réglant le pH; toutefois, la rentabilité de ce procédé n'a pas encore été prouvée.

#### *Précipitation après réduction préalable de l'uranium*

L'uranium hexavalent ne forme pas beaucoup de composés insolubles. En le réduisant en uranium uraneux, dont les propriétés chimiques rappellent celles du thorium, un certain nombre de méthodes de précipitation deviennent alors utilisables. On peut effectuer cette réduction avec des réactifs comme l'hydrosulfite de sodium, le zinc ou l'aluminium métalliques. Par contre, le fer n'est pas tellement efficace dans ce cas. L'uranium réduit peut alors précipiter sous forme de phosphate, d'arséniate ou de fluorure, entre autres.

#### Réduction par l'aluminium (1)

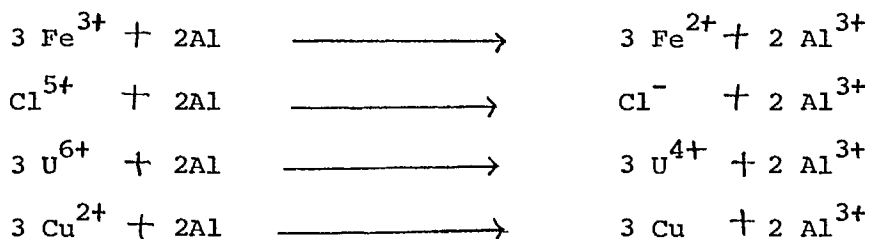
Lorsqu'on ajoute de la poudre d'aluminium métallique à une liqueur de lixiviation acide, à un pH d'environ 2.0, l'ion uranyle est réduit à l'état uraneux. Si la solution renferme des ions phosphates ou arséniates, l'ion uraneux forme un précipité contenant 30-45 % d'uranium (en  $U_3O_8$ ). Certains métaux comme le cuivre et le bismuth, précipitent et il en est de même du thorium après addition de phosphate; si la liqueur renferme déjà du phosphate, le thorium demeurera dans le résidu.

Une température de 20°C et un pH de 1.5 à 0.75 forment les conditions optimales de précipitation. Le rapport  $(As + P_2O_5) / (U_3O_8)$  doit se situer entre 0.5 et 1.0. La teneur en arsenic et en phosphore est déterminée par la méthode As- $P_2O_5$ -2 et la concentration d'uranium par colorimétrie au thiocyanate ou au peroxyde et à l'hydroxyde de sodium après extraction par l'acétate d'éthyle (Méthode U-3).

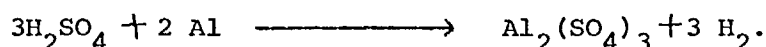
La quantité d'aluminium à employer dépend du pouvoir oxydant de la solution (Méthode Fe-2). A partir de la teneur en fer ferrique ou en chlorate de sodium calculée après titrage, on détermine l'équivalent en aluminium auquel on ajoute un excès empirique de 0.3-0.5 g/l. Pour la liqueur de lixiviation de l'usine de Port-Radium (1.5 - 2.0 g/l de  $U_3O_8$ , 3.0-5.0 de  $Fe^{+++}$ , 0.0-0.3 de  $NaClO_3$ ), la quantité d'aluminium nécessaire, excès compris, est de 1.0 à 1.3 g/l.

-34-

Les réactions suivantes, entre autres, ont lieu au cours du traitement:

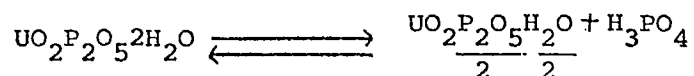


Une certaine quantité d'aluminium réagit également, avec dégagement d'hydrogène:



Le produit final est, croit-on, un mélange de deux sels acides ayant une ou deux moles d'arséniate ou de phosphate par mole de  $UO_2$ .

La proportion, qui dépend du pH final, est donnée par l'équation suivante:

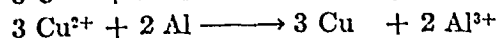
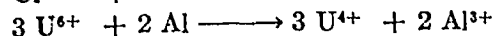
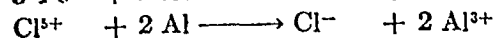
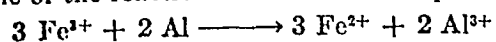


Le précipité obtenu renferme assez d'impuretés; il peut être purifié en extrayant l'arsenic, le phosphate et le cuivre par lixiviation par une solution chaude de soude caustique, le diuranate de sodium demeurant dans le précipité.

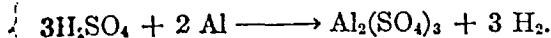
- 1) Tableau 2.5
- 2) Dosages nécessaires durant la réduction par l'aluminium
- 3) Échantillon
- 4) Liqueur de lixiviation
- 5) Solution épuisée
- 6) Produit
- 7) Analyse nécessaire
- 8) Voir Tableau 2.2
- 9) Humidité
- 10) Gamme de concentrations (% ou g/l)
- 11) Fréquence
- 12) Plusieurs fois durant la précipitation
- 13) Une fois durant la précipitation
- 14) Une fois par lot
- 15) Méthode



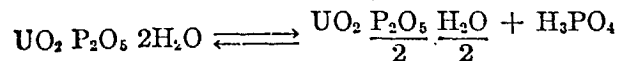
Some of the reactions involved in this process are:



Aluminum is also consumed in hydrogen evolution:



The final product is believed to be a mixture of two acid salts having one or two mols of arsenate or phosphate per mol of  $\text{UO}_2$ . The proportion, which depends on the final pH, is represented by the following equation:



The precipitate obtained is quite impure. It can be further upgraded by leaching out the arsenic, phosphate and copper by means of a treatment with hot caustic, leaving sodium diuranate in the precipitate.

① Table 2.5

② Typical Analysis Required for Aluminum Reduction Process

Sample	⑦ Analysis Required	⑩ Range % or gm/l	⑪ Frequency	⑮ Method
Leach liquor	⑧ See Table 2.2			
Barren solution	$\text{U}_2\text{O}_5$	0.01-2.0	⑫ several times during course of precipitation	U-3
	$\text{As} + \text{P}_2\text{O}_5$	1.0-1.5	⑬ once during course of precipitation	As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2
Product	$\text{U}_2\text{O}_5$	30-40	once	U-4
	As	10	per	As-1
	$\text{P}_2\text{O}_5$	6	batch.	P-1
	Cu	2-4	or	Cu-1
	Al	4	lot	Al-1
	S/SO <sub>4</sub>	2		S-1
⑯ Moisture		5-15		M-1

### The Ion Exchange Process (18, 19, 23, 24)

The aluminum reduction method, while extremely convenient for use on liquors from an ore high in phosphate or arsenate, is less satisfactory for other ores. The expense of adding phosphate, which must subsequently be removed at the refinery, must be considered, and the precipitation barren solution often contains appreciable uranium values.

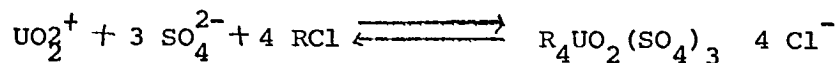
The use of an anion exchange resin to recover uranium from acid sulphate leach liquors has therefore been adopted by most Canadian concentrating plants. The ion exchange method provides almost complete recovery of uranium, at high grade, and relatively free from impurities. Depending to some extent on the location of the mill, the process is economically competitive with the other methods and in some areas has a definite economic advantage.

## Echange d'ions (18, 19, 23, 24)

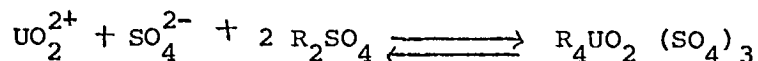
La réduction par l'aluminium, extrêmement pratique avec les liqueurs obtenues à partir de minerais riches en phosphate ou en arséniate, s'avère moins efficace avec d'autres minerais. L'addition de phosphate, qui doit être éliminé par la suite à la raffinerie, entraîne des déboursés dont il faut tenir compte; de plus, après la précipitation, la solution épuisée contient souvent des quantités appréciables d'uranium.

La plupart des usines de concentration du Canada ont adopté les résines échangeuses d'anions pour extraire l'uranium des liqueurs de lixiviation à base de sulfate acide. L'échange d'ions permet une extraction presque complète d'un uranium d'excellente qualité et presque exempt d'impuretés. Le coût de ce traitement, qui dépend dans une certaine mesure de la situation géographique de l'usine, se compare avantageusement à celui des autres méthodes et dans certaines régions, il devient nettement plus économique.

-35- L'extraction repose sur la formation, en solution de sulfate acide, d'un complexe anionique de sulfate d'uranyle, durant le passage de la solution dans une colonne garnie de résines échangeuses d'anions, à caractère de base forte (comme l'Amberlite IRA-400, le Dowex 1, le Permutit SK, le Deacidite FF etc.). On a observé que le complexe de sulfate d'uranyle ainsi formé renferme principalement du  $UO_2 (SO_4)_3^{4-}$ ; les équations suivantes illustrent les mécanismes de réaction:



où R Cl représente la forme chlorée de la résine et



où  $\text{R}_2\text{SO}_4$  est la forme sulfatée.

Les liaisons s'effectuent sur des sites d'échange dont la présence est une caractéristique particulière d'une résine échangeuse d'ions. Une quantité donnée de résine quelconque possède un nombre de sites défini. Les anions sont absorbés en quantités stoéchiométriques par la résine; on peut donc supposer qu'elle possède un poids équivalent. Ce poids est appelé "capacité" de la résine et s'exprime habituellement en milliéquivalents par gramme de résine sèche. La capacité des résines commerciales est de 3.0 à 3.5 milliéquivalents par gramme de résine sèche ou de 1.2 à 1.4 méq par ml, et puisque le principal complexe d'uranium est tétravalent, une résine peut théoriquement avoir une capacité de 245 mg de  $\text{U}_3\text{O}_8$  par gramme de résine sèche (ou 98 mg de  $\text{U}_3\text{O}_8$  par ml). Il est possible d'obtenir de plus fortes charges à partir de solutions concentrées d'uranium par un changement dans la proportion des complexes absorbés.

### *Adsorption*

Le procédé peut être décrit brièvement comme suit: la solution d'acide sulfurique issue de la lixiviation du minerai renferme de 0.5 à 3 g de  $\text{U}_3\text{O}_8$  par litre, du fer ferrique, de l'aluminium, du magnésium de même que d'autres impuretés provenant du minerai. Son pH est amené, si nécessaire, entre 1.2 et 2.0 (avec de la chaux, par exemple), ou entre

1.5 et 1.8 de préférence; après clarification, elle traverse au moins deux colonnes de résine échangeuse d'ions (parties d'une batterie d'au moins trois colonnes). La solution passe continuellement dans ces colonnes jusqu'à ce que la concentration d'uranium dans l'effluent (solution épuisée) de la dernière colonne atteigne 1 % de celle de la liqueur-mère introduite dans la première. Ce point, appelé "point de fuite" est déterminé en employant une des méthodes rapides énumérées. Le débit de la liqueur de lixiviation à travers la résine est lié à la vitesse d'adsorption de l'uranium de telle sorte que, dans un cas idéal, la première colonne, ou colonne de "tête", arrivera tout juste à saturation lorsque le point de fuite sera atteint. On prélève alors des échantillons (appelés échantillons des colonnes de "tête" et de "queue"). La première colonne est mise hors circuit, et la liqueur de lixiviation est dirigée vers la deuxième ou colonne de "queue"; cette dernière devient ainsi la nouvelle colonne de "tête" et l'autre colonne de la série, exempte d'uranium après élution et lavage, représente alors la nouvelle colonne de queue. On répète ce processus; la tuyauterie est conçue pour permettre de réintroduire la toute première colonne comme colonne de "queue" dans le circuit lorsqu'on atteint la dernière de la série.

Une autre méthode, de plus en plus employée actuellement, utilise en série trois des quatre colonnes d'une batterie, durant le cycle de chargement. La première est mise hors circuit et éluee une fois la saturation atteinte. Ce point est déterminé en comparant les teneurs en uranium de la liqueur d'alimentation et de l'effluent de la première colonne, teneurs obtenues par colorimétrie au thiocyanate (Méthode U-3), habituellement sans extraction préalable par l'acétate d'éthyle. Pour ce dosage, on

utilise souvent le spectrophotomètre Spectronic "20" de Bausch and Lomb. Avec cette méthode, il n'est plus nécessaire de surveiller le point de fuite de la dernière colonne. Les risques de perdre de l'uranium sont aussi moins élevés, même si ce point est dépassé; le temps n'a donc plus tellement d'importance.

-36-

- 1) LM
- 2) ER
- 3) EE
- 4) Étape 1
- 5) Étape 2
- 6) Étape 3
- 7) Étape 4
- 8) Étape 5
- 9) Étape 6
- 10) Étape 7
- 11) Étape 8
- 12) Égout
- 13) P
- 14) E
- 15) ER - éluat recyclé
- 16) EE - éluat épuisé
- 17) Égout
- 18) LM - liqueur-mère
- 19) E - Eau

- 20) P - Précipitation
- 21) Chlorure
- 22) Uranium
- 23) Sulfate
- 24) Figure 2-2 - DIAGRAMME DE L'EXTRACTION DE L'URANIUM SUR TROIS  
COLONNES ÉCHANGEUSES D'IONS (Ref. (II))
- 25) Étape 1 - Rinçage de C (courant descendant)
- 26) Étape 2 - Lavage de C (courant ascendant)  
Chargement de A - B
- 27) Étape 3 - Éluion (déplacement) de C (liqueur riche)  
Chargement de A - B
- 28) Étape 4 - Éluion de C (liqueur riche)  
Chargement de A - B
- 29) Étape 5 - Éluion (déplacement) de C (éluat recyclé)  
Chargement de A - B
- 30) Étape 6 - Éluion de C (éluat recyclé)  
Chargement de A - B
- 31) Étape 7 - Rinçage de C  
Chargement de A - B
- 32) Étape 8 - C "en attente"  
Chargement de A - B

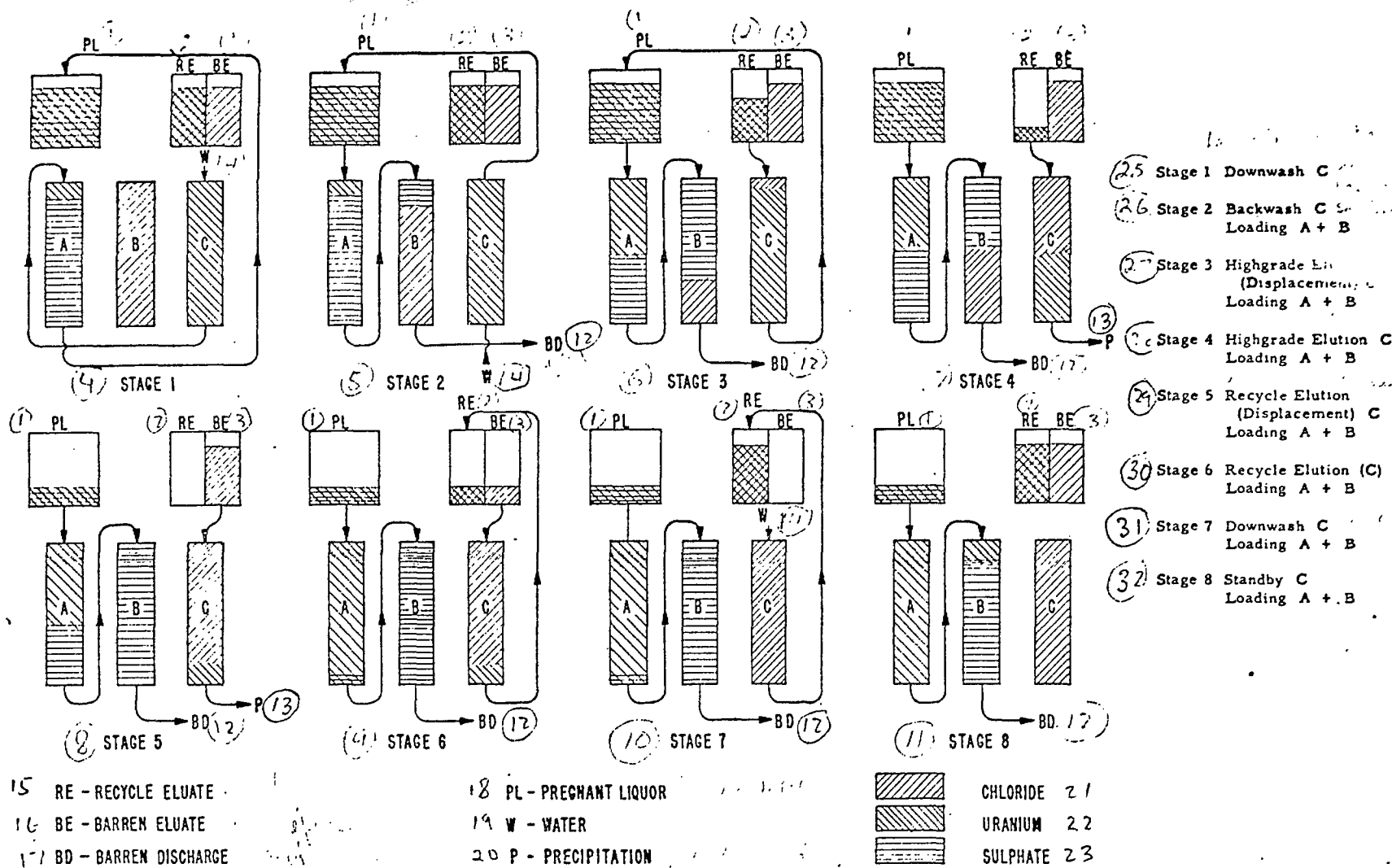


FIG. 2-2-FLOW DIAGRAM FOR THREE COLUMN ION EXCHANGE URANIUM EXTRACTION PLANT.

Pour éliminer les fines particules de minerai et les précipités hydrolytiques, on fait alors passer un courant de lavage *ascendant* dans la colonne de tête saturée d'uranium (environ 4 livres de  $U_3O_8$  par pied cube de résine). Ce procédé est appelé "lavage par courant ascendant". L'effluent du lavage est analysé pour déterminer les pertes possibles en uranium.

*Prélèvement et analyse, étape d'adsorption*

On détermine le degré d'extraction au cours de cette étape du traitement global en analysant des échantillons de liqueur-mère et d'effluent épuisé mixtes. Les solutions de liqueur-mère peuvent être dosées par colorimétrie au thiocyanate (en présence de thorium) ou au peroxyde après séparation par le nitrate d'aluminium et l'acétate d'éthyle. La solution d'effluent épuisé est analysée par fluorimétrie. Le rapport inhibiteurs/uranium est toujours élevé dans cette solution, et si elle renferme de fortes teneurs en cérium, en manganèse ou en fer, une séparation par l'acétate d'éthyle s'imposera ici également.

Il faut peut-être doser le fer total (Méthode Fe-1) et parfois le thorium (Méthode Th-2) de ces solutions. La liqueur peut renfermer d'autres ions comme des ions titane (Méthode Ti-1), zirconium (Méthode Zr-1), niobium (Méthode Nb-1) et tantale (Méthode Ta-1) qui créent des interférences en formant des précipités hydrolytiques dans la résine. Des polythionates peuvent se former durant la lixiviation acide de certains minerais sulfurés à moins que certaines précautions ne soient prises; ces anions sont adsorbés irréversiblement par la résine, causant



ainsi un grave problème d'empoisonnement. Ils sont dosés à l'aide de la méthode  $S_nO_6^{-1}$ . L'arsenic et le phosphore (Méthode As- $P_2O_5^{-2}$ ), le chlorate (Méthode Fe-2), le chlorure (Méthode Cl-1), le fluorure (Méthode F-1) et le cuivre (Méthode Cu-1) sont les autres ions dont le dosage sera nécessaire au cours du traitement de certains minerais.

### *Élution*

L'uranium est par la suite éliminé (élué) de la colonne saturée, habituellement en deux étapes en raison du type de la courbe d'élution (Figure 2.3). La majeure partie de l'uranium est entraînée durant la première moitié de l'élution, mais pour extraire 99 % de la quantité totale, il faut poursuivre l'élution durant une période équivalente. Pour réduire le volume d'éluat dirigé vers la précipitation et pour augmenter la concentration, la solution issue de la deuxième moitié de l'élution (éluat recyclé) est employée comme alimentation au début de l'élution suivante. L'éluat de la première moitié de l'élution ("éluat riche") est dirigé vers l'unité de précipitation. Après cette précipitation, on ajoute au filtrat les réactifs nécessaires pour remplacer ceux qui ont été consommés durant l'élution et la précipitation; on le désigne alors par "éluat épuisé"; il est employé dans la deuxième moitié de l'élution. L'éluant peut être une solution de sel minéral quelconque, acidifiée pour éviter la précipitation de l'uranium dans le lit de résine. En pratique, on emploie des solutions molaires des sels de sodium, de magnésium ou d'ammonium de l'acide nitrique ou chlorhydrique, acidifiées soit par

l'acide correspondant soit par l'acide sulfurique, de concentrations comprises entre 0.05 et 0.15 N. Puisque l'uranium se fixe sur la résine sous forme de complexe de sulfate anionique  $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ , quatre équivalents d'éluant (c.-à-d.  $NO_3^-$  ou  $Cl^-$ ) sont adsorbés sur la résine et trois radicaux  $SO_4^{2-}$  apparaissent dans l'éluat pour chaque groupe  $UO_2^{2+}$  élué. La teneur en sulfate de la solution augmente très rapidement à moins qu'elle ne soit réduite en soumettant cette solution à une précipitation en deux étapes (voir Précipitation). Si le sulfate n'est pas éliminé, sa concentration se stabilise par la suite à 100-150 g de  $SO_4$  par litre en raison de fuites naturelles ou provoquées dans le circuit élution-précipitation. Puisque sa présence dans l'éluant diminue la vitesse de l'élution et en prolonge la durée, le sulfate est dosé régulièrement dans les diverses solutions; on détermine également la teneur en uranium de l'éluat recyclé et de l'éluat riche (matière d'alimentation de la précipitation). Puisqu'il s'agit de solutions relativement pures, le fer étant le seul ion interférent, ces dosages peuvent être effectués directement par colorimétrie au thiocyanate sans séparations préalables. Dans certains cas, il peut aussi être nécessaire de doser l'uranium contenu dans l'éluat épuisé, si la précipitation ou la filtration s'avèrent inefficaces. Ces échantillons sont habituellement analysés par fluorimétrie. Le point où l'élution est pratiquement complète (essai à la touche négatif) est également déterminé pour vérifier que l'efficacité de l'éluant demeure inchangée. C'est habituellement le point où la concentration d'uranium dans l'éluant descend à moins de 0.1 g de  $U_3O_8$ /l approximativement. Une méthode de détermination

- 1) GRAMMES DE  $U_3O_8$ /LITRE
- 2) PRÉCIPITATION
- 3) RECYCLAGE
- 4) GRAMMES/LITRE ( $SO_4^{-2}$ , NaCl)
- 5) VOLUMES DE COLONNE
- 6) FIGURE 2.3-COURBES D'ÉLUTION TYPIQUES ( $NaCl-H_2SO_4$ ) MONTRANT LA  
CONCENTRATION DES DIVERS IONS DANS L'ÉLUAT EN FONCTION DU VOLUME  
D'ÉLUAT. REF: (2)

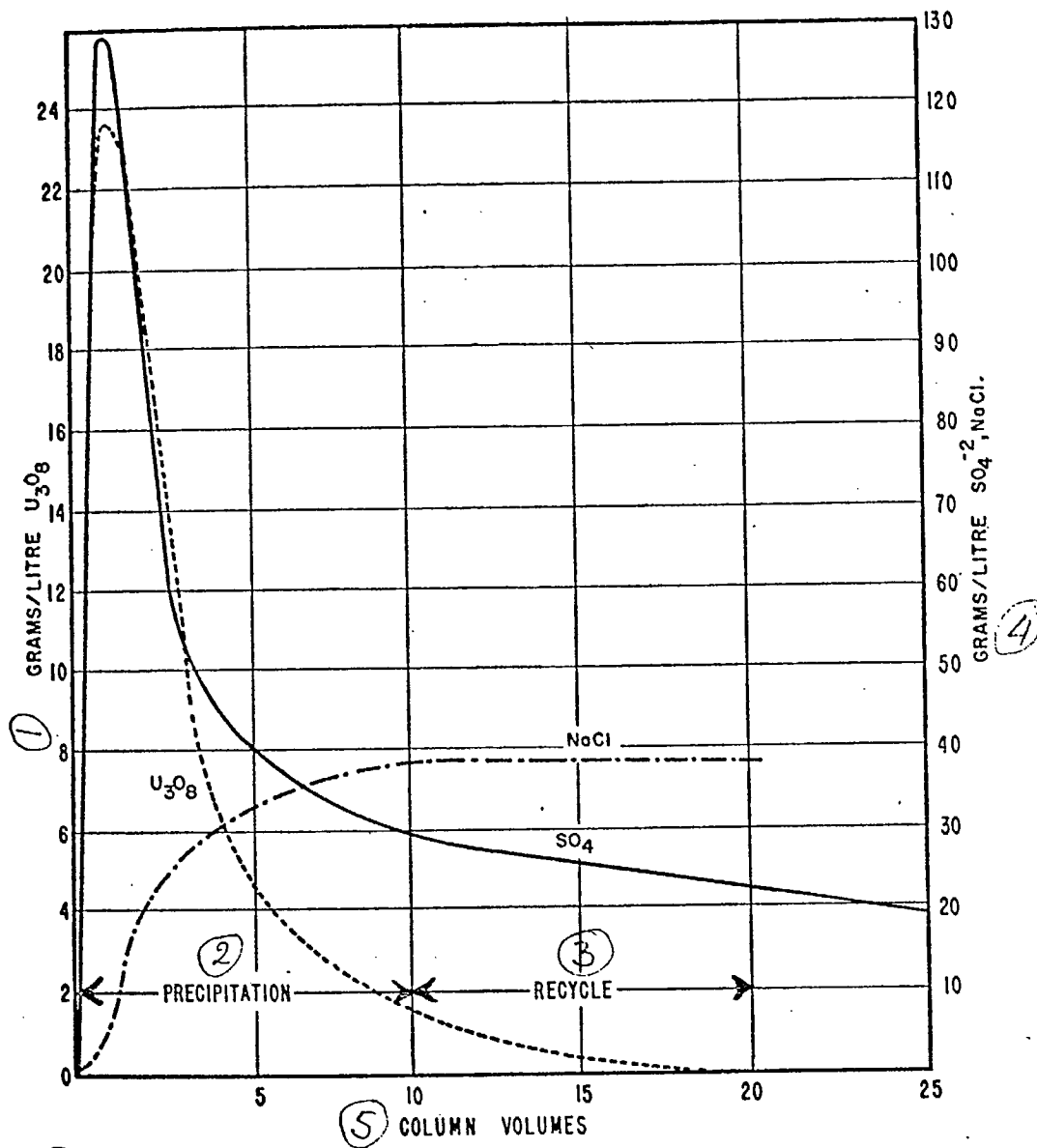


FIG. 23—TYPICAL ELUTION CURVES ( $NaCl-H_2SO_4$ ) (SHOWING CONCENTRATION OF THE VARIOUS IONS IN THE ELUATE AS A FUNCTION OF THE VOLUME OF ELUATE PASSED) REF: (2)

pratique est l'essai à la touche avec du ferrocyanure, qui semble toutefois donner des résultats erronés avec des solutions de nitrate; là encore, il serait préférable d'employer la méthode au thiocyanate.

#### *Précipitation de l'uranium de l'éluat*

L'uranium est extrait de la solution d'éluat riche (d'un des milieux acides) en augmentant le pH à environ 7. Les mêmes remarques sur les réactifs et autres, faites au début du présent chapitre au paragraphe "précipitation directe" s'appliquent également ici. Certaines usines utilisent la précipitation en deux étapes où la chaux est employée pour amener le pH à 3.0-3.5, ce qui fait précipiter la majeure partie du fer, une bonne proportion du thorium et une fraction de sulfate. Le précipité issu de la première étape, mentionné souvent dans ce manuel, est appelé "gâteau de fer" ou plus exactement "gâteau de gypse" et comporte principalement du sulfate de calcium. On peut en déterminer la teneur en uranium et en thorium. Ce produit retourne normalement à l'étape de lixiviation pour récupérer l'uranium qui a précipité à ce stade. On extrait l'uranium du filtrat en utilisant de la magnésie, de la soude caustique ou de l'ammoniac pour amener le pH à 7.0.

Dans une précipitation en une seule étape, on augmente directement le pH à 7.0 à l'aide de magnésie, de soude caustique ou d'ammoniaque.

Dans tous les cas, la magnésie donne un précipité plus facilement filtrable à froid. Par contre, l'addition est plus difficile à contrôler, la précipitation s'effectue plus lentement et le produit est souvent de moins bonne qualité.

Après la précipitation, on règle la concentration de l'ion éluant (chlorure ou nitrate), puis l'acidité est ramenée à la valeur voulue et la solution retournée dans le circuit comme "éluat épuisé".

Pour compléter l'éluat épuisé, il faut déterminer sa teneur en nitrate ou en chlorure, selon le cas. A cette fin, la Direction des mines emploie les méthodes  $\text{NO}_3-1$  ou  $\text{Cl}-1$ . Avec un milieu mixte, c'est-à-dire chlorure de sodium comme éluant et hydroxyde de magnésium comme agent de précipitation, il peut être nécessaire de doser de temps à autre le magnésium et le sodium pour observer toute variation du rapport entre ces deux ions en vue de la relier au rendement de l'éluat.

Les essais à effectuer sur le produit sont présentés à la fin de ce chapitre.

#### *Analyse de la résine*

De temps à autre, il peut se produire une baisse de la performance des colonnes échangeuses d'ions, baisse à laquelle il faut remédier. Elle peut avoir un certain nombre de causes, dont certaines sont liées à l'état de la résine elle-même. Pour cela, il est nécessaire

d'analyser de temps à autre les "poisons" contenus dans des échantillons de résine. Ces poisons sont, entre autres, la cendre, la silice, le molybdène, le phosphate et les polythionates. Ces méthodes d'analyse sont décrites sous une rubrique unique, la méthode A.X<sub>2</sub>-1.

- 1) Tableau 2.6a
- 2) Dosages nécessaires dans l'échange d'ions
- 3) Échantillon
- 4) Dosage
- 5) Gamme de concentrations ( % ou g/l)
- 6) Fréquence
- 7) Méthode
- 8) Alimentation
- 9) (Liqueur de lixiviation  
Mixte (chaque jour)
- 10) 1/jour
- 11) ou
- 12) occasionnellement selon le minerai lixivié
- 13) Mixte (par cycle)
- 14) 2 à 3 /jour
- 15) ou
- 16) effluent épuisé
- 17) 1/jour
- 18) Mixte (par cycle)
- 19) 2 à 3/jour
- 20) Éluat recyclé
- 21) 2 à 3/jour
- 24) Éluat riche
- 25) 2 à 3/jour



- 26) Eau de lavage avec courant ascendant
- 27) 1/jour
- 28) Alimentation de la précipitation
- 29) 1/jour ou 1 par lot
- 30) (éluat mixte)
- 31) gâteau de gypse ou "de fer"
- 32) 1/jour
- 33) pouvoir de neutralisation
- 34) még/gramme de poids sec
- 35) Produit
- 36) Voir Tableau 2.10
- 37) Éluat épuisé
- 38) 1/jour
- 39) ou
- 40) précipitation (étage 1)
- 41) précipitation (étage 2)
- 42) résine usagée
- 43) capacité de séparation de sel
- 44) még/gramme de résine sèche
- 45) capacité de base faible
- 46) még/gramme de poids sec
- 47) capacité au point de fuite
- 48) g/l de r.t.h.
- 49) capacité à la saturation

50) g/l de r.t.h.

51) humidité

52)  $S_nO_6$

53) Cendre sulfatée

54) Une fois tous les 3 mois ou plus souvent selon les impuretés  
contenues dans le minerai

① Table 2.6a

## ② Typical Analysis Required for Ion Exchange Process

③ Sample	④ Analysis Required	⑤ Range % or gm/l	⑥ Frequency	⑦ Method
⑧ Feed				⑩
⑨ (Leach liquor) Daily composite	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> ClO <sub>2</sub> Cl SiO <sub>2</sub> S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> ThO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F As + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> U <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1-3 3-10 0-5 0-0.3 0-0.4 0.3-1.0 0.0-0.05 0.0-1.0 0.00-0.05 0.0-0.01 0-0.5 0-0.5 1-3	1/day ⑩ " " " occasionally ⑫ depending on ore being leached " " 2 to 3/day ⑭	U-1 or U-4 Fe-1 Fe-1 Fe-2 Cl-1 ⑪ Si-1 or Si-2 S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> -1 Th-2 Ti-1 V-1 F-1 As-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -2 U-1 or U-4
⑬ Cycle composite	U <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1-3	2 to 3/day ⑭	U-1 or U-4
⑮ Barren effluent Daily composite	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cl	0.005-0.01 0.5-1.0	1/day ⑰ "	U-1 Cl-1
⑱ Cycle composite	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.005-0.01	2 to 3/day ⑱	U-1
⑳ Recycle eluate	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.5-2.5	2 to 3/day ㉑	U-1
㉒ High-grade eluate	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5-10	2 to 3/day ㉓	U-4
㉔ Backwash	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.1-0.5	1/day ㉕	U-1
㉖ Precipitation feed	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5-10	1/day ㉗ or 1 per batch	U-4
⑳ (Composite eluate)	Fe(tot) S/SO <sub>4</sub> ThO <sub>2</sub>	15-50	" "	Fe-1 S-1 Th-1
㉙ Gypsum or "Iron" cake	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Fe Cl S/SO <sub>4</sub> ThO <sub>2</sub>	0.1-2.0 0.5-5 0.5-1.5 15-20 0-2	1/day ㉚ " " "	U-1 Fe-1 Cl-1 S-1 Th-1
㉛ Neutralizing power	CaO	0.5-1 meq/dry gram	⑳	NP-1
㉜ Product	⑳ See Table 2.10			
㉞ Barren eluate	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Cl or ㉟ NO <sub>3</sub> S/SO <sub>4</sub>	0.005-0.05 20-30 40-60 25-35	1/day ㉛ " " "	U-1 Cl-1 NO <sub>3</sub> -1 S-1
		(1 stage ppt'n.) ㉜ 2-10		
		(2 stage ppt'n.) ㉝		
㉞ Used resin	㉞ Salt splitting capacity	2.5-3.5 meq/dry gram ㉞		
	㉟ Weak base capacity	0.1-0.5 meq/dry gram ㉟		
	㊱ Uranium capacity breakthrough	30-50 g/l wsr ㊱		
	㊲ Uranium capacity saturation	50-70 g/l wsr ㊲		
	㊳ Moisture	40-50	Once every 3 months or oftener depending on impurities in ore. ㊳	
	S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> ㊴	0.1-10		
	Sulphated ash ㊵	0.5-10.0		

- 1) Tableau 2.6a (suite)
  - 2) Dosages nécessaires dans l'échange d'ions (suite)
  - 3) Échantillon
  - 4) Dosage
  - 5) Gamme de concentrations (% ou g/l)
  - 6) Fréquence
  - 7) Méthode
  - 8) Résine usagée (suite)
  - 9) Silice
  - 10) Autres impuretés
  - 11) Selon les besoins
- 

- 1) Tableau 2.6b
  - 2) Analyses des réactifs utilisés dans l'échange d'ions
  - 3) Échantillon
  - 4) Dosage
  - 5) Gamme de concentrations
  - 6) Sel
  - 7) Sulfate de sodium
  - 8) Matière organique
  - 9) Substances insolubles
  - 10) Nitrate de sodium
  - 11) 99 + ( $\text{NaNO}_3$ )
-

- 1) Tableau 2.6c
- 2) Analyses de certains réactifs courants - Précipitation après échange d'ions
- 3) Échantillon
- 4) Dosage
- 5) Gamme de concentrations
- 6) Magnésie
- 7) Chaux
- 8) Perte par ignition
- 9) Substances insolubles dans l'acide
- 10) Acide sulfurique
- 11) Résidu d'ignition
- 12) Substance réduisant le  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{SO}_2$ )

① Table 2.6a—Concluded

## ② Typical Analysis Required for Ion Exchange—Concluded

③ Sample	④ Analysis Required	Range ⑤ % or gm/l	⑥ Frequency	⑦ Method
⑧ Used resin—con.	Silica ⑨ Other impurities ⑩ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ti Th Zr	0.05–5.0		As required ⑪

① Table 2.6b

## ② Typical Analysis Required on Reagents Used in Ion Exchange

③ Sample	④ Analysis Required	Range ⑤
Salt ⑥	Cl Insol. ⑨ B	> 99.7% NaCl < 0.2% < 0.005%
Sodium sulphate ⑦	SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Organic matter ⑧ Insol. ⑨	> 97% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < 0.25 < 0.01 < 0.2
⑩ Sodium nitrate	NO <sub>3</sub> Insol. ⑨	99 + as ⑪ NaNO <sub>3</sub> < 0.2

① Table 2.6c

## ② Typical Analysis Required on Some Common Reagents—Ion Exchange Precipitation

③ Sample	④ Analysis Required	Range ⑤
Magnesia ⑥	MgO CaO R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Loss on ignition ⑧ B	75–85 5–10 1–5 1–5 1–10 0.001–0.015
Lime ⑦	CaO MgO R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Acid insol. ⑨ S B	70 1 0.5 1 0.5 0.001–0.01
Sulphuric acid ⑩	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> HCl NH <sub>4</sub> Fe Pb Residue on ignition ⑪ ⑫ Substances reducing KMnO <sub>4</sub> (SO <sub>2</sub> ) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> B	91–95 < .005 < .005 < .001 .04 .006 .05 < .001 < .01 < .005

Glossaire des termes de l'échange d'ions utilisé par la Direction des mines, à Ottawa

Lavage par courant ascendant - Courant d'eau ascendant qui passe à travers un lit de résine pour le nettoyer et pour effectuer une nouvelle classification après l'épuisement de ce lit.

Effluent épuisé - Solution presque exempte d'uranium ( 99%) sortant d'une colonne échangeuse d'ions après adsorption.

Éluat épuisé - Filtrat obtenu après neutralisation (pH 7.0), dont la teneur en sel et en acide sulfurique a été ramenée à une valeur donnée; elle sera recyclée dans la deuxième moitié de l'élution.

Volume de lit - Volume de résine tassée et de vides contenu dans la colonne après son conditionnement. Ce volume permet de comparer des colonnes de diverses tailles.

Fuite - Phénomène par lequel des ions introduits ne sont pas adsorbés et se retrouvent dans l'effluent lorsqu'une solution traverse une couche de résine sous-régénérée.

Cycle: Dans une batterie de quatre colonnes.

1. Épuisement de la colonne de "queue"
2. Épuisement de la colonne de "tête"
3. Lavage (déplacement)
4. Lavage par courant ascendant
5. Éluat
6. Lavage (déplacement)

L'opération d'une batterie de quatre colonnes comprend quatre étapes de chargement et d'élution par cycle.

Lavage (déplacement) - Introduction d'une solution A pour déplacer la solution B contenue dans les vides du lit de résine.

Élution - Extraction des ions adsorbés sur une résine échangeuse à l'aide de solutions renfermant d'autres ions de concentrations supérieures à celles des ions à extraire.

Point d'épuisement - Point où la résine ne peut plus effectuer un échange efficace.

l de r.t.h.- litre de résine tassée humide

"Essai à la touche négatif" - Essai à la touche, avec du ferrocyanure de potassium ( $K_4Fe(CN)_6$ ), donnant environ 0.1 g. de  $U_3O_8$ /l.

Temps de rétention (T.R.) - Temps total mis par un certain volume de solution pour traverser la colonne.

T.R. = volume de vide/débit      Volume de vide = 40% du  
volume de la résine

#### Extractions par solvant

L'emploi de solvants sélectifs pour extraire l'uranium des solutions de lixiviation à base d'acide sulfurique est assez récent. Ces solvants appartiennent à deux catégories: les solutions d'amines alkylées dans un hydrocarbure et les solutions d'esters alkylés phosphatés et d'autres composés phosphorés dans un hydrocarbure.



*Extraction par esters phosphatés (25, 26, 27)*

Les esters phosphatés, tant dans l'extraction que dans le dépouillage, agissent quelque peu comme des "résines" liquides cationiques. Ils comprennent, entre autres, les mono-, di-, tri-phosphates alkylés, les acides phosphéniques et phosphoriques alkylés et leurs esters. On a également suggéré d'employer des phosphites alkylés, des oxydes de phosphine, des diphosponates et des diphosphates alkylés. Les méthodes qui ont fait l'objet de plus de recherches sont l'extraction par l'acide phosphorique dodécylé (ester de l'acide phosphorique monoalkylé et du triméthyl - 2 - 6 - 8 nonanol) et par l'acide di (éthyl -2 hexyl) phosphorique.

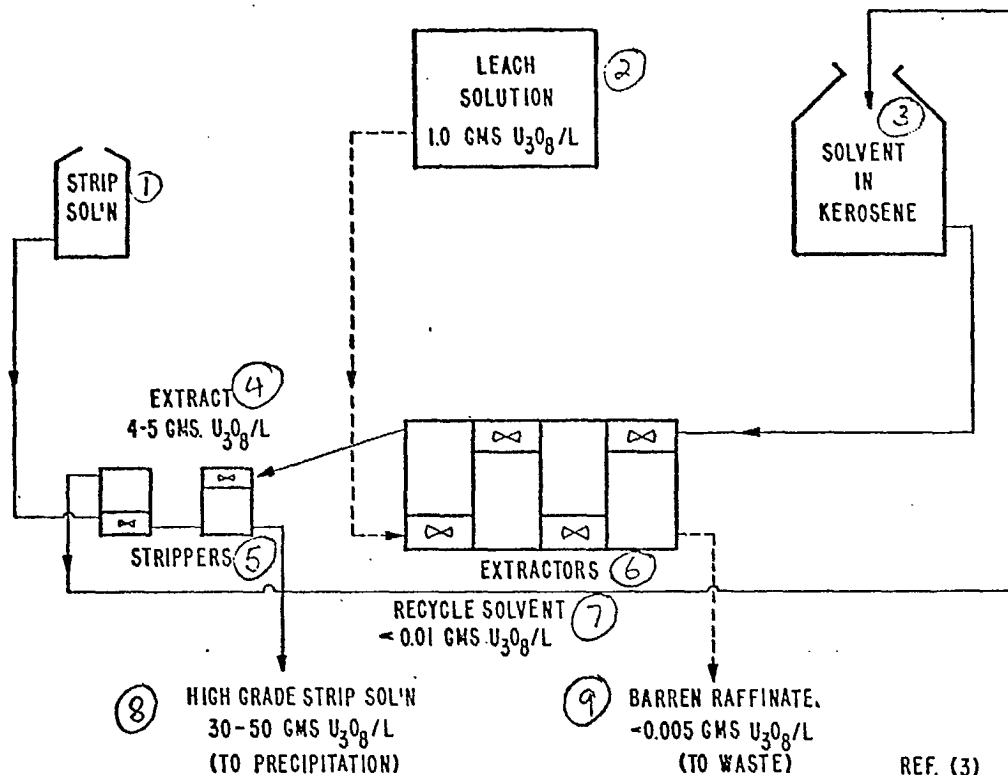
Dans l'extraction par l'acide phosphorique didodécylé, mise au point par la Dow Chemical Co. de Pittsburg (Californie) et le U.S. Bureau of Mines à Salt Lake City (24), on emploie une solution 0.1 M de solvant dans le kérosène préparé dans l'usine à partir de l'alcool et de l'acide phosphorique. Cette solution est mise en contact avec la liqueur de lixiviation dans des extracteurs semblables à ceux des figures 2.4 et 2.5. On parvient à un bon degré d'extraction de l'uranium pour une large gamme de pH. Toutefois, la quantité de Ti et de Th extraite est élevée lorsque le pH est inférieur ou égal à 1; ainsi, 1.5 représente le pH optimal.

Pour éviter la contamination du produit par le fer, il faut maintenir la teneur en fer ferrique à moins de 1 g/l. L'aluminium, le thorium et le titane sont également extraits. L'aluminium ne crée pas d'interférence importante, mais le thorium et le titane s'accumulent, et leur élimination nécessite un traitement particulier (dépouillage par l'acide fluorhydrique).

La capacité du solvant est d'environ 14 g de  $U_3O_8$ /l, mais en pratique le rendement d'extraction décroît lorsque les charges dépassent 8 g/l.

L'uranium est séparé du solvant par de l'acide chlorhydrique 10 N qui est récupéré par distillation; on précipite par la suite l'uranium de la solution concentrée obtenue en employant de l'ammoniaque, de la magnésie ou de la soude caustique. La présence de chlorure dans le produit pose évidemment un problème; il devient alors nécessaire d'effectuer un lavage efficace.

- |  |   |
|--|---|
| 1) Solution de dépouillage                   | 8) Solution riche (dépouillage)<br>30-50 g de $U_3O_8$ /l (vers la précipitation)   |
| 2) Solution de lixiviation                   |   |
| 3) Solvant dans du kérosène                  | 9) Raffinat épuisé < 0.005 g de $U_3O_8$ /l   |
| 4) Extrait (4-5 g de $U_3O_8$ /l)            |   |
| 5) Tours de dépouillage                      | 10) Fig. 2.4 - Schéma des installations d'extraction par solvant d'une usine-pilote |
| 6) Extracteurs                               |   |
| 7) Solvant recyclé (< 0.01 g de $U_3O_8$ /l) |   |



10 FIG. 2-4-FLOW DIAGRAM OF SOLVENT EXTRACTION PILOT PLANT.

alkyl phosphates, alkyl phosphoric and phosphenic acids and their esters. Alkyl phosphites, phosphine oxides and alkyl diphosphates and diphosphonates have also been proposed. The most completely investigated of these is the process employing dodecyl phosphoric acid (a monalkyl phosphoric acid ester of 2-, 6-, 8-trimethyl nonanol) and that using di (2-ethyl hexyl) phosphoric acid.

The didodecyl phosphoric acid process, developed by the Dow Chemical Co., Pittsburg, Calif., and the U.S. Bureau of Mines at Salt Lake City (24), uses a 0.1 M solution of the reagent in kerosene which is prepared in the plant from the alcohol and phosphoric acid. This extractant is contacted with the leach liquor in apparatus like that shown in Figures 2.4 and 2.5. Good uranium extraction is obtained over a wide pH range. However, extraction of Ti and Th is high at pH 1 and below; hence pH 1.5 is optimum.

The ferric iron content must be kept below 1 gm/l, otherwise the product is contaminated with iron. Aluminum, thorium, and titanium are also extracted. The aluminum is not a serious interference, but thorium and titanium build up and require special treatment (stripping with hydrofluoric acid) to remove them.

The solvent has a capacity of about 14 gm  $U_3O_8/l$  but, in practice, loadings beyond 8 gm/l result in decreased extraction efficiency.

Uranium is stripped from the solvent with 10 N hydrochloric acid. The acid is recovered by distillation and the concentrated solution remaining is precipitated with ammonia, magnesia or caustic. Chloride, which is an undesirable contaminant in the product, is obviously a problem, and efficient washing is required.

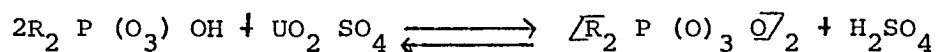
- 1) Raffinat
- 2) A - Phase aqueuse
- 3) O - Phase organique
- 4) D - Solution de dépouillage
- 5) FIGURE 2.5 - MÉLANGEUR-DÉCANTEUR À QUATRE ÉTAGES

*Extraction par le phosphate dialkylé (28)*

Cette méthode d'extraction, où entre un composé phosphoré commercial, l'acide di (éthyl -2 hexyl) phosphorique, a été élaborée par la Raw Materials Chemistry Div. de la U.S. Atomic Energy Commission à Oak Ridge (Tenn.).

Comme précédemment, on utilise une solution 0.1 M d'ester dans le kérosène et un extracteur semblable. La teneur en fer ferrique doit être réduite à moins de 1 g/l.

La réaction est illustrée par l'équation

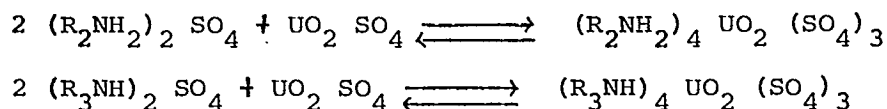


où R = (éthyl -2 hexyl)

Le vanadium, le molybdène, le thorium et le titane sont également extraits dans une certaine mesure, et sont en partie déplacés lorsque le solvant s'enrichit en uranium. Le pH optimal est 1.0, valeur à laquelle la quantité de vanadium extrait est minimale.

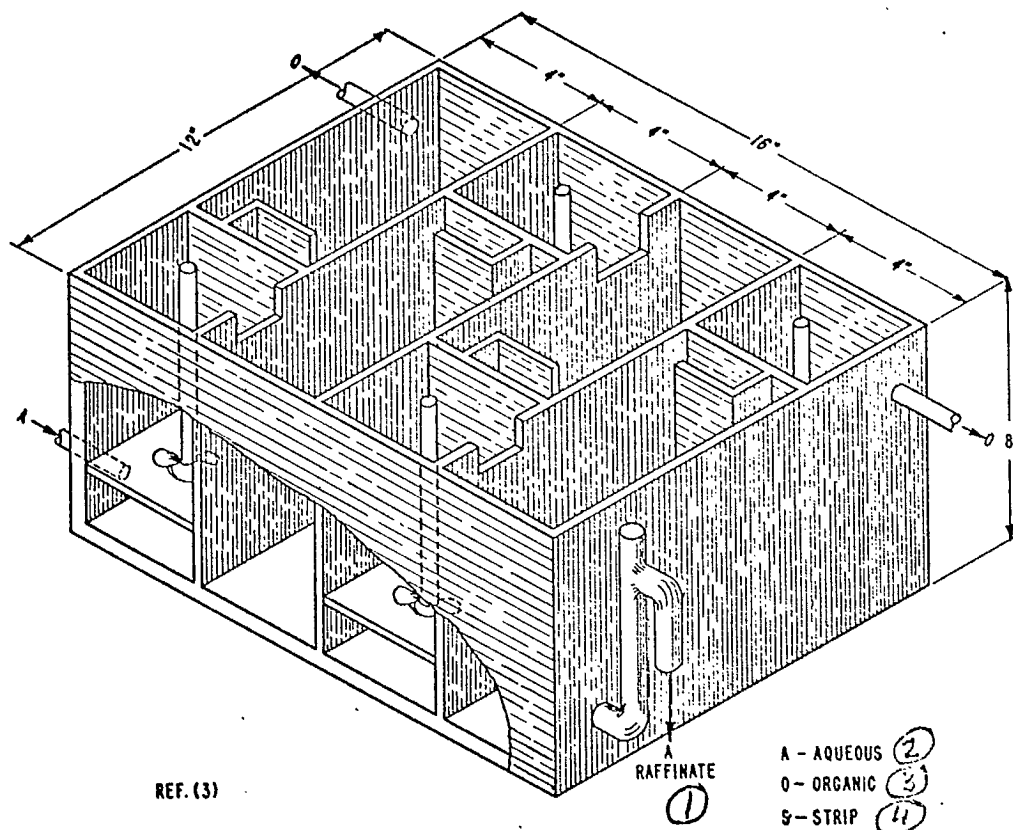
*Extraction par amine alkylée (29-36)*

Les amines sont en réalité des liquides échangeurs d'anions, et la plupart de leurs propriétés rappellent énormément celles des résines anioniques employées pour l'extraction de l'uranium et décrites antérieurement. Il existe toutefois d'importantes différences entre les deux. Les amines ne risquent pas d'être "empoisonnées", et leur sélectivité est plus élevée que celle des résines. On emploie tant des amines secondaires que tertiaires; elles réagissent comme suit:



Les groupements alkyles (R) sont des chaînes longues et très ramifiées qui diminuent la solubilité de l'amine dans la phase aqueuse. Certains types particuliers de ramifications semblent conférer à l'amine un caractère sélectif pour l'extraction de l'uranium.

Les amines sont plus sélectives que les composés phosphorés; comme on l'a mentionné précédemment, elles agissent bien souvent comme des résines échangeuses d'anions, et même avec d'autres cations que l'uranium. Elles n'extraient pas le fer ferreux et entraînent si peu de fer ferrique que la réduction subséquente de la liqueur est inutile. Elles extraient une certaine quantité de vanadium qu'on peut toutefois diminuer en opérant à un pH égal ou inférieur à 1 si nécessaire. Le molybdène est extrait complètement. Le coefficient de distribution du thorium varie



REF. (3)

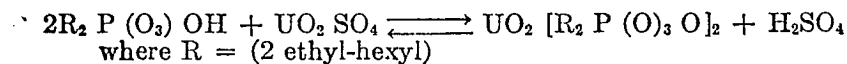
5 FIG. 25 - FOUR STAGE MIXER SETTLER

*The Di Alkyl Phosphate Process (28)*

This process, which uses a commercially available phosphorus compound, di (2-ethyl-hexyl) phosphoric acid, was developed by the Raw Materials Chemistry Div. of the U.S. Atomic Energy Commission at Oak Ridge, Tenn.

A 0.1 M solution of the ester in kerosene is used as before, and a similar contactor design can be employed. Ferric iron must be reduced to below 1 gm/l.

The reaction is given by



Vanadium, molybdenum, thorium and titanium are also extracted to some extent, generally being partly displaced as the solvent becomes loaded with uranium. The optimum pH is 1.0, at which value vanadium pick-up is minimized.

*The Alkyl Amine Process (29-36)*

Amines are, in effect, liquid anion exchangers and in most of their properties behave in a manner strikingly similar to the anion exchange resins used for uranium recovery, which have already been described. There are important differences, however. They are not susceptible to poisoning, and are more

avec le degré de substitution de l'azote dans l'amine, et il peut être assez faible dans le cas des amines tertiaires. D'autre part, des groupements alkyles convenablement fixés sur la chaîne principale peuvent contribuer à améliorer le rendement d'extraction du thorium; aussi, certaines amines secondaires permettent-elles d'extraire efficacement cet élément. Il est possible d'effectuer un dépouillage sélectif du thorium (par exemple, avec un oxalate ou un phosphate dilué, avant l'extraction de l'uranium).

Pour réduire la quantité d'impuretés entraînées au cours de la plupart des extractions par solvant, on peut également saturer le solvant d'uranium. A saturation, les teneurs des solutions d'amines 0.1 M varient entre 4 et 6 g de  $U_3O_8$ /l, valeurs qui sont atteintes en augmentant le nombre d'étages d'extraction. Le nombre d'étages requis dépend du coefficient de distribution de l'uranium et est caractéristique de chaque amine. En général, ce coefficient est plus élevé avec les amines tertiaires qu'avec les amines secondaires; avec les premières il faut donc moins d'étages d'extraction pour parvenir à la saturation.

Il est possible d'employer des amines avec les solutions qu'on ne peut traiter par échange d'ions à cause de la présence d'autres anions. Ainsi, les arsénates, les phosphates, les polythionates et les fluorures, pour ne nommer que ceux-là, n'entravent pas l'extraction et ne sont pas entraînés dans le produit. Cependant, les nitrates et les chlorures créent des interférences; cet aspect est traité dans la partie "Dépouillage".

*Épuisement*

Avec les amines, on peut utiliser une grande variété de réactifs d'épuisement. Certains ont suggéré l'emploi de nitrate, de chlorure, de bisulfate, de sulfate et de carbonate; l'utilisation de boues de chaux et de magnésie a également été étudiée. Dans ces deux derniers cas, les problèmes dus à l'entraînement du solvant n'ont pas encore été résolus. Les nitrates et les chlorures constituent de bons réactifs d'épuisement, mais ils extraient également des impuretés comme le fer, le titane et le thorium. De plus, ils transforment l'amine en chlorure ou en nitrate qui ne peut être recyclé. L'amine doit d'abord être ramenée sous forme de base libre à l'aide d'une solution de carbonate ou d'hydroxyde, ce qui suppose une autre opération et d'autres réactifs.

D'autre part, un épuisement au carbonate entraîne la séparation du fer, du titane et d'une certaine quantité de thorium. Ces éléments sont extraits, mais leurs carbonates sont insolubles (le carbonate de thorium est partiellement soluble). L'accumulation des précipités à l'interface solvant-solution d'épuisement cause certaines difficultés mécaniques qui peuvent toutefois être surmontées. Avec la solution de carbonate l'amine demeure sous forme de base libre, prête à être réutilisée, même si en pratique il est préférable de la traiter avec un sulfate pour empêcher une élévation du pH lorsque l'amine recyclée entre en contact avec la liqueur de lixiviation.



Comme on pouvait s'y attendre avec le bisulfate, le coefficient de répartition ne favorise pas son utilisation comme réactif d'épuisement; son emploi n'a donc pas été étudié en profondeur.

Ce n'est que récemment qu'on a découvert (33) les possibilités d'utilisation des solutions de sulfate de sodium comme réactif d'épuisement des amines tertiaires à des pH variant entre 4.0 et 5.0. Bien que le rendement de ces solutions n'ait pas été complètement évalué, il semble qu'il se produise une assez bonne répartition entre les phases organique et aqueuse, ce qui favorise l'extraction de l'uranium plutôt que des impuretés; on obtient ainsi un produit d'une plus grande pureté qu'avec les autres agents d'épuisement. L'amine demeure sous forme de base libre et peut être réutilisée directement ou après transformation en sulfate par lavage à l'acide sulfurique à 5%. Un des principaux avantages de cette méthode est qu'un produit exempt de chlorure ou de nitrate précipite, de sorte qu'un lavage considérable devient inutile. De plus, il s'agit probablement de la méthode d'épuisement la moins coûteuse connue actuellement.

#### *Précipitation à partir de la solution d'épuisement*

La précipitation est relativement simple. Dans l'épuisement par la boue de magnésie, le produit se trouve sous forme d'un précipité qui ne nécessite qu'une filtration. Avec des solutions de nitrate, de chlorure, de bisulfate et de sulfate, il suffit d'augmenter le pH à 7.0 pour provoquer la précipitation; on peut utiliser les mêmes réactifs qu'après l'échange d'ions. Après la précipitation, il peut être nécessaire

de régler la concentration des réactifs dans la solution d'épuisement, et avec le nitrate et le chlorure, il faut également contrôler la formation du sulfate pour qu'il demeure à une concentration inférieure à une valeur préjudiciable. Nous recommandons les dosages volumétriques du nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et du chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), qui permettent également de suivre l'accumulation de nitrate et de chlorure dans la solution employée pour ramener l'amine sous forme de base libre, car il faut évidemment contrôler cette accumulation. La teneur en sulfate est déterminée par gravimétrie.

La précipitation de l'uranium d'une solution de carbonate peut s'effectuer de deux façons: le carbonate peut être détruit par un acide et l'uranium précipité comme précédemment, ou encore on peut précipiter l'uranium à l'aide de la soude caustique comme dans la lixiviation par le carbonate. Cette dernière méthode permet de recycler la solution épuisée après une nouvelle carbonatation et offre un léger avantage économique. Toutefois, il faut rajouter une grande quantité de carbonate en raison du nombre d'ions bisulfates provenant de la liqueur de lixiviation. Il faut également tenir compte d'une fuite de sulfate à partir de la solution d'épuisement recyclée. La méthode  $\text{CO}_3^-$ -1 permet de déterminer les concentrations de carbonate, de bicarbonate et d'hydroxyde dans le milieu carbonaté.

Pour provoquer la précipitation dans la solution d'épuisement au sulfate de sodium, il suffit d'ajouter une petite quantité de soude caustique (environ le  $\frac{1}{4}$  de la quantité habituelle), car au pH 4.5, la réaction d'épuisement entraîne la formation de  $U_2O_5^{++}$ , de sorte que l'hydrolyse est déjà presque complète. Cette substance forme, semble-t-il, un complexe de sulfate soluble.

L'extraction par solvant nécessite probablement bien moins d'analyses que l'échange d'ions et n'exige pas que les résultats soient obtenus très rapidement. Par exemple, il n'est pas nécessaire de surveiller le moment où le point de fuite est atteint. Après quelques heures d'opération, le circuit parvient à l'équilibre et le principal est de veiller à ce que les concentrations demeurent optimales.

#### Glossaire des termes de l'extraction par solvant

Mélangeur - Chambre de mélange de la solution aqueuse et du solvant.

Décanteur - Chambre de séparation des liquides mélangés.

Mélangeur-décanteur (1 étage) - Unité comprenant les deux chambres précédentes.

Étage de mise en contact - Mélangeur-décanteur, ou tout autre contacteur, permettant de mettre en contact la solution aqueuse et le solvant.

Étage d'épuisement - Mélangeur-décanteur, ou tout autre contacteur, permettant de mettre en contact le solvant et la solution d'épuisement.

Solution d'alimentation aqueuse (liqueur-mère) - Solution résultant de la lixiviation acide et dont le pH est amené à une valeur appropriée en vue de l'extraction par solvant.

Solution d'extraction (solvant) - Liquide organique insoluble

dans la phase aqueuse, pouvant extraire l'uranium des solutions de faibles concentrations.

Raffinat - Phase aqueuse mise en contact avec le solvant organique et dont une certaine quantité d'uranium a été extraite.

Solution d'épuisement - Solution aqueuse servant à l'extraction de l'uranium de la phase organique pour donner une solution riche.

Solvant recyclé - Solvant épuisé, lavé et réintroduit dans le circuit.

Interface - Surface de contact entre les phases aqueuse et organique.

Emulsion (caillots) - Terme improprement employé pour décrire diverses substances pâteuses, comportant les deux phases et un solide dispersé, flottant dans chacune des phases.

Coefficient de distribution (uranium) - Rapport des concentrations de l'uranium dans les deux phases en contact.

$E_o^a$  pour la mise en contact - (o = phase organique, a = phase aqueuse)

$E_a^o$  pour l'épuisement

Entraînement et perte par entraînement - Séparation du solvant organique dans la phase aqueuse, sous forme de petites

gouttelettes qui ne coalescent pas avec la masse de solvant dans le décanteur.

Solubilité (de la substance active) et perte par dissolution - Perte due à la solubilité de la substance active dans la phase aqueuse.

Capacité d'absorption (pour l'uranium) - Degré d'absorption de l'uranium par le solvant (ou par la substance active du solvant). Elle s'exprime en g de  $U_3O_8/1$ .

Rapport phase organique/phase aqueuse - Rapport entre les volumes des deux phases. Dans le mélangeur, ce rapport doit habituellement être optimal pour éviter la formation d'une émulsion. Il n'existe aucune relation entre ce rapport et les divers rapports de charges par unité de tempo.

Rapport de charges par unité de tempo (phase organique à phase aqueuse) - Rapport réel entre les quantités des deux phases circulant dans les divers étages. Il est faible durant l'étape de mise en contact, élevé durant le lavage et l'épuisement.

1. Tableau 2.7
2. Dosage nécessaire - Extraction par solvant - Amines
3. Echantillon
4. Dosage

5. Gamme de concentrations (g/l)
6. Fréquence
7. Méthode
8. Section extraction
9. Alimentation en liqueur-mère
10. Jour
11. 0.05 au minimum
12. As + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + autres impuretés intéressantes
13. Raffinats
14. Étages 1, 2, 3, 4
15. Raffinat final
16. Jour
17. ou
18. Kérosène (ou amine)
19. Solvant
20. Solvant recyclé
21. Amine
22. Semaine

**Aqueous feed (pregnant liquor)**—The solution from acid leaching adjusted to the proper pH for solvent extraction.

**Extractant (solvent)**—A liquid organic material insoluble in the aqueous phase, that can extract uranium from low-concentration solutions.

**Raffinate**—An aqueous phase that has contacted the organic solvent and has had some uranium removed.

**Strip solution**—An aqueous solution that will remove uranium from the organic phase to provide a high concentration of uranium.

**Recycle solvent**—Solvent that has been stripped, washed, and returned to loading.

**Interface**—The plane of contact between organic and aqueous phases.

**Emulsion (crud seaweed)**—The terms are used loosely to describe various pasty materials containing the two phases plus any solid matter, intimately dispersed, and floating in either phase.

**Distribution coefficient (uranium)**—The ratio of the concentrations of the uranium in the two phases in contact.

$E_o$  for loading—(o = organic phase, a = aqueous phase)

$E_a$  for stripping

**Entrainment and entrainment loss**—Removal of organic solvent in aqueous phase as small discrete droplets which have not coalesced with the bulk of solvent in the settler.

**Solubility (of the active material) and solubility loss**—Loss due to actual solubility of the active material in the aqueous layer.

**Loading capacity (for uranium)**—The extent to which the solvent (or the active material in the solvent) absorbs uranium. It is expressed as gm  $U_3O_8/l$ .

**Organic-aqueous ratio**—The volume ratio of the two phases. This usually has an optimum value which is controlled in the mixer to prevent emulsion formation. It is not related to the respective throughput ratios.

**Throughput ratio, organic to aqueous**—The actual ratios of the two phases moving through the stages. It will be low in the loading stage, high in wash and stripping stages.

① Table 2.7

② Typical Analysis Required—Solvent Extraction—Amines

Sample ③	Analysis ④	Range gm/l ⑤	Frequency ⑥	Method ⑦
⑧ Extraction Section				
⑨ Pregnant liquor feed	$U_3O_8$	1-3	3/day ⑩	U-4
	S/ $SO_4$	3-15	"	S-1
	$Fe^{3+}$	2-5	"	Fe-1
	$Fe^{2+}$	0-1	"	Fe-1
	Th	0-3	1/day ⑩	Th-2
	Cl	0-0.5	"	Cl-1
	As + $P_2O_5$	0.05 and up ⑪	"	As- $P_2O_5$ -2
	+ other impurities ⑫ of interest		"	



Table 2.7—Concluded  
 Typical Analysis Required—Solvent Extraction—Amines—Concluded

Sample	Analysis	Range gm/l	Frequency	Method
<i>Raffinates</i> (13)				
(14) Stages 1, 2, 3, 4	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.005-3	3/day (16)	U-1 or U-4 (17)
(15) Final raffinate	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.005-0.01	1/day (16)	U-1
	ThO <sub>2</sub>	0-3	1/day (16)	Th-2
	(18) Kerosene (or amine)	0.01-0.03	1/day (16)	Ke-1
(19) Solvent	Amine (21)	30-50	1/week (22)	NH <sub>2</sub> -1
(20) Recycle solvent	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.005-0.10	1/day (16)	U-1
<i>Carbonate strip Section</i> (23)				
(24) Recycle carbonate strip	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50	3/day (16)	CO <sub>3</sub> -1
	NaHCO <sub>3</sub>	50	3/day (16)	CO <sub>3</sub> -1
	S/SO <sub>4</sub>	5-30	1/week (13)	S-1
(25) Solvent stage 1	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.1-1	1/week (22)	U-1
2	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1-3	"	U-4
3	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2-5	"	U-4
4	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3-6	"	U-4
4	S/SO <sub>4</sub>	2-3	"	S-1
(26) Loaded strip solution	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	15-30	3/day (16)	U-4
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5-20	3/day (16)	CO <sub>3</sub> -1
	NaHCO <sub>3</sub>	40-50	3/day (16)	CO <sub>3</sub> -1
	S/SO <sub>4</sub>	5-30	1/day (13)	S-1
(27) Barren strip	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.02-1	3/day (16)	U-1
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50-80	3/day (16)	CO <sub>3</sub> -1
	NaOH	3-10	3/day (16)	CO <sub>3</sub> -1
(28) Sulphate strip—similar to above, but omitting carbonate assays				

### The Alkali Carbonate Leach Process

#### Leaching Chemistry (37-45)

Alkali carbonate leaching is used for the treatment of ores containing amounts of acid-consuming minerals that would render the acid leaching process uneconomic. These minerals have already been discussed under the acid leach process and it will suffice here to note again that ores containing sufficient acid soluble minerals to rule out acid leaching are rare, according to Thunæs (Ref. 44a, paper A Conf. S/ P/ 2). Even in these cases, carbonate can sometimes be floated off to provide a suitable feed for the acid process. The economics of the two processes vary somewhat with location, owing to transportation costs, but, in general, the carbonate process is more expensive, requires finer grinding of the ore and gives somewhat lower recovery than the acid process. Sulphuric acid is a cheap reagent that can be transported in concentrated form as sulphur. A soluble carbonate content of 1% CO<sub>2</sub> (acid evolution method) is equivalent to about 44.5 lb of sulphuric acid (100%) per ton (based on the reaction  $\text{Ca CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ca SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) and, in the absence of actual acid consumption tests, this can be used as a rough guide to the probable acid consumption. It is considered that ore containing 4% CO<sub>2</sub> is likely to be unsuitable for acid leaching, unless the uranium content is fairly high.

There are minerals which consume carbonate also, principally the sulphide minerals such as pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. A sulphur content of 1% will consume about 66 lb. of sodium carbonate per ton of ore theoretically, assuming that the bicarbonate formed is not considered as a loss (Equation 5).

23. Section d'épuisement (carbonate)
24. Solution d'épuisement recyclée (carbonate)
25. Solvant (étage 1)
26. Solution d'épuisement riche
27. Solution d'épuisement usée
28. Solution d'épuisement (sulfate) - semblable à ce qui précède, exception faite des essais sur les carbonates.

Lixiviation par un carbonate alcalin

Chimie de la lixiviation (37-45)

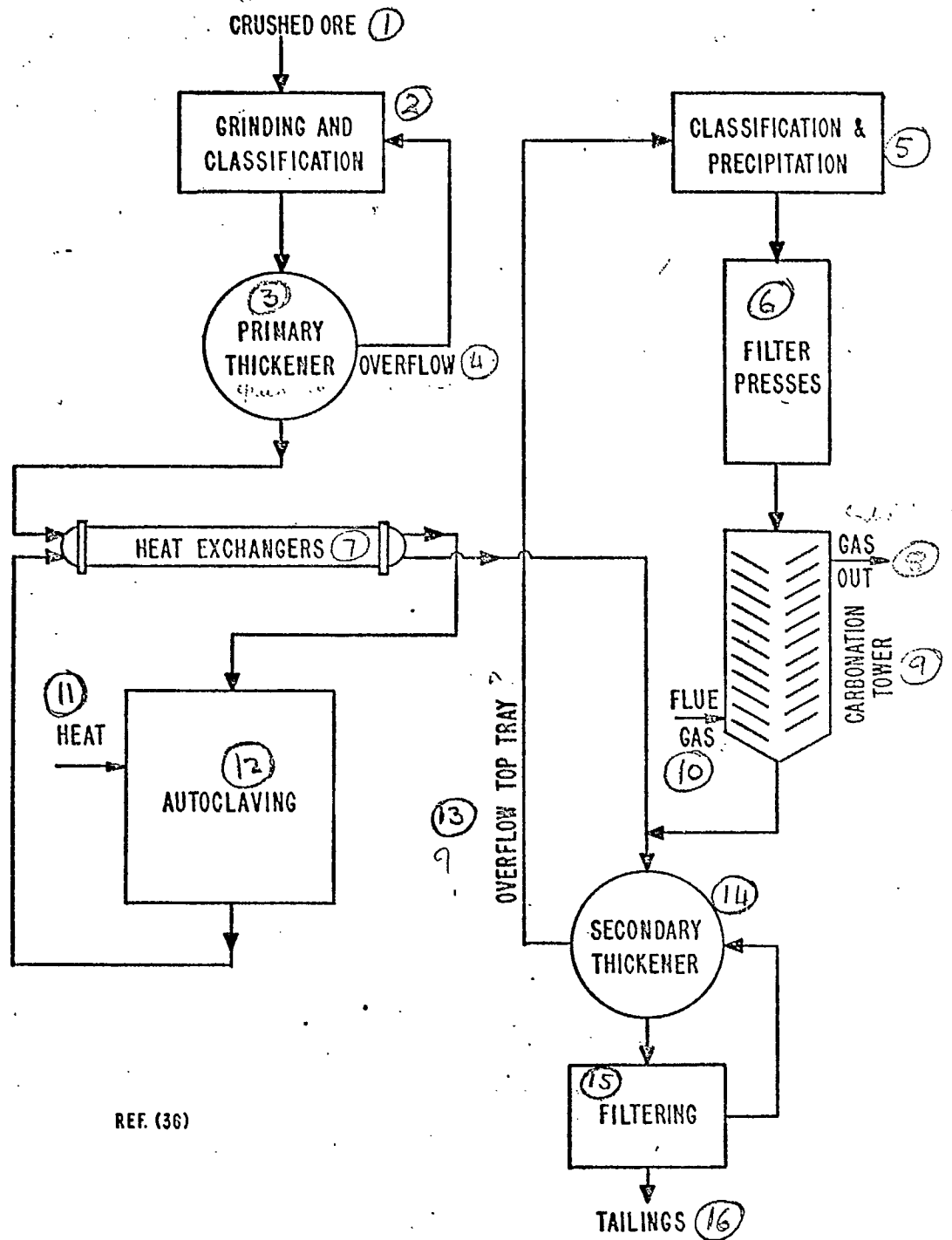
On emploie un carbonate alcalin avec les minerais dont la lixiviation par un acide n'est pas rentable à cause de la présence de minéraux qui réagissent avec l'acide. Nous avons déjà parlé de ces minéraux à propos de la lixiviation acide; il suffit de noter encore ici que selon Thunæs (Réf. 44a, art. A Conf. 8/P/2), il est rare de rencontrer des minerais dont la teneur en minéraux solubles dans les acides est assez élevée pour rendre impossible la lixiviation acide. Même dans ces cas, on peut préparer une solution d'alimentation appropriée au traitement par l'acide en éliminant le carbonate par flottation. La rentabilité de ces deux procédés varie quelque peu selon la région en raison des frais de transport, mais en général, le traitement par le carbonate est plus coûteux, nécessite un minerai plus finement broyé et le rendement d'extraction est

plus faible que celui de la lixiviation acide. L'acide sulfurique est un réactif bon marché qui peut être transporté sous une forme concentrée (soufre). Une teneur en carbonate soluble donnant 1% de CO<sub>2</sub> (dégagement de CO<sub>2</sub>) réagit avec environ 44.5 livres d'acide sulfurique (100%) par tonne (d'après la réaction  $\text{Ca CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ca SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ), et si la consommation réelle d'acide n'a pas été déterminée, ce chiffre peut servir à évaluer approximativement la consommation probable. On considère qu'un minerai renfermant 4% de CO<sub>2</sub> ne convient pas à la lixiviation acide, à moins qu'il ne soit assez riche en uranium.

Il existe aussi certains minéraux qui réagissent avec le carbonate, principalement les minéraux sulfurés comme la pyrite, la chalcopryrite et la pyrrhotite. Une teneur en soufre de 1% entraînera théoriquement une consommation d'environ 66 livres de carbonate de sodium par tonne de minerai, en supposant que le bicarbonate formé ne soit pas considéré comme une perte (Equation 5).

- 49 -

1. Minerai concassé
2. Broyage et classification
3. Epaisseur primaire
4. Trop-plein
5. Classification et précipitation
6. Filtres-presses
7. Echangeurs de chaleur
8. Sortie de gaz
9. Tour de carbonatation
10. Gaz de carneau



REF. (36)

FIG. 26-FLOW SHEET FOR AN ALKALI CARBONATE - PRESSURE LEACH SYSTEM (17)

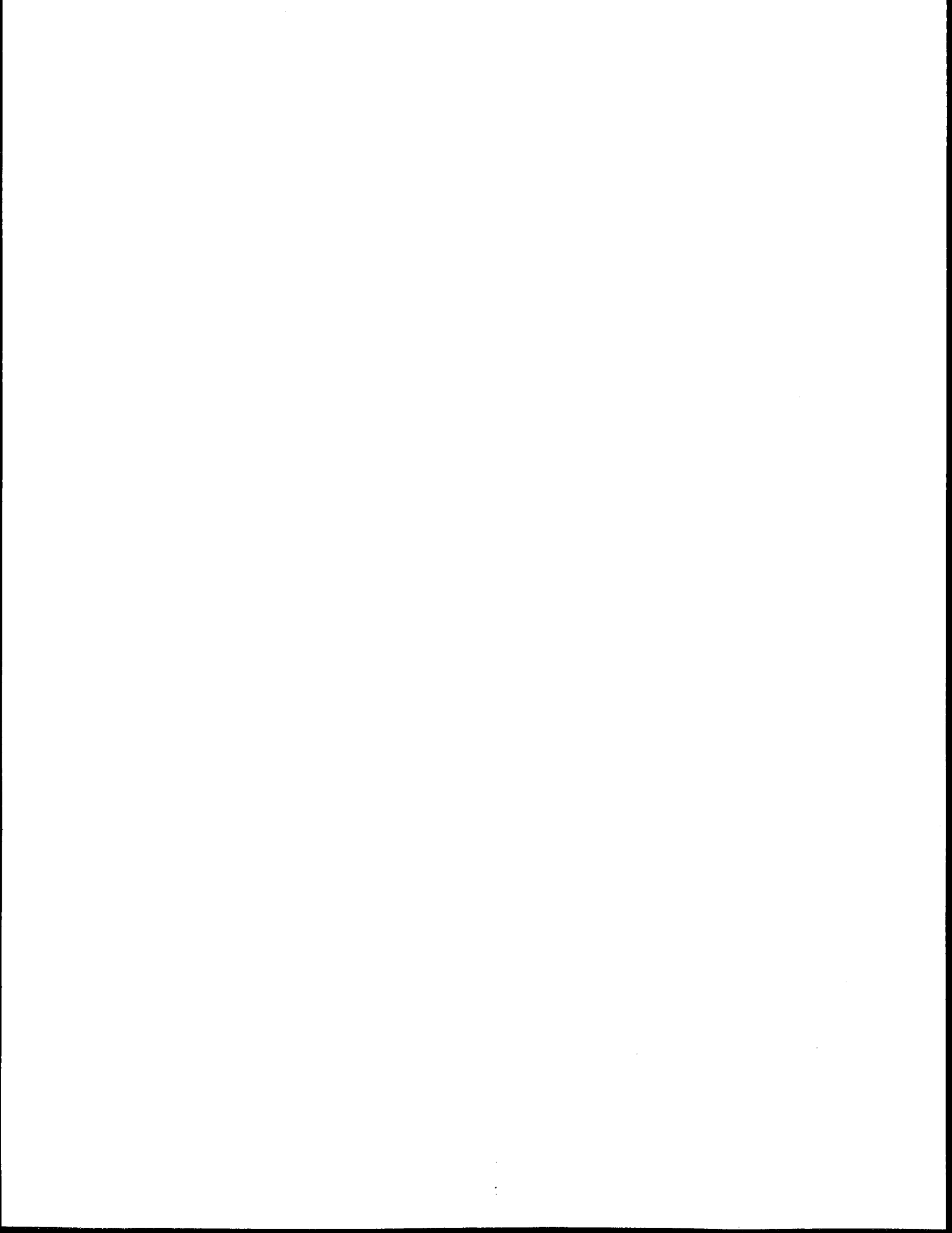
11. Source de chaleur
12. Autoclave
13. Plateau supérieur du trop-plein
14. Epaisseur secondaire
15. Filtration
16. Stériles
17. Figures 26 - DIAGRAMME DE LA LIXIVIATION SOUS PRESSION PAR CARBONATE  
ALCALIN

- 50 -

Pour que la lixiviation par le carbonate soit économique, il faut que la teneur en soufre soit de 0.5% au maximum. En pratique, tout le soufre ne réagit pas nécessairement (par exemple, à Beaverlodge, on obtient un résidu renfermant 0.05% de S avec une matière première qui en contient 0.3%). Néanmoins, dans ce cas, on pensera probablement à l'élimination des sulfures par flottation et soit par grillage ou par lixiviation dans un milieu acide séparé. L'introduction du produit flotté et grillé dans le circuit de carbonatation entraîne une certaine perte en bicarbonate (Equation 10) dont on peut tenir compte durant la carbonatation de la solution épuisée obtenue après la précipitation.

De nombreux minerais renferment du graphite qui, croit-on, contribue à la corrosion des autoclaves en acier doux. La teneur en graphite peut être donnée par la différence entre les concentrations de carbonate obtenues par combustion (Méthode C-2) et par dégagement de CO<sub>2</sub> (Méthode C-1).

La lixiviation consiste à broyer le minerai dans une solution de



carbonate à 5-7%, à épaissir le mélange puis à lixivier dans un milieu oxydant en utilisant de l'air ou un autre oxydant approprié. La vitesse de réaction augmente avec la température et la concentration de l'oxydant. Avec l'air, il faut chauffer l'ensemble pour obtenir des vitesses d'opération pratiques. En raison de leur insolubilité, le seul moyen d'augmenter la concentration de l'air ou de l'oxygène, employés comme oxydants, est d'opérer avec des pressions élevées. Aussi, utilise-t-on des autoclaves fonctionnant à 220<sup>o</sup> F sous une pression relative de 80-90 lb/po<sup>2</sup> ou des pachucas à 160-170<sup>o</sup> F. Un pachuca est un haut réservoir ouvert avec une base conique où l'air est admis sous une pression égale à la hauteur de liquide dans le réservoir. Avec les pachucas, le nombre de réservoirs et les débits de solution employés permettent d'effectuer la lixiviation en 96 heures environ. On introduit de l'air et du CO<sub>2</sub> durant la lixiviation. Le CO<sub>2</sub> (gaz de carneau) est lavé à l'eau pour en éliminer le SO<sub>2</sub>. Il faut que la solution renferme suffisamment de bicarbonate pour éviter la formation d'uranates insolubles (Equations 2 et 3). Une certaine quantité (environ 1 à 1.5% habituellement) de bicarbonate se forme dans la liqueur durant la carbonatation de la solution épuisée issue de la précipitation. Le reste du bicarbonate nécessaire est produit par la réaction des minéraux sulfurés avec le carbonate (Equation 5).

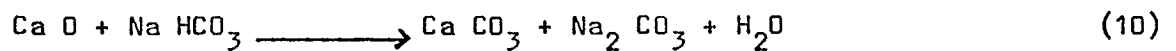
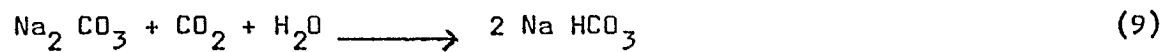
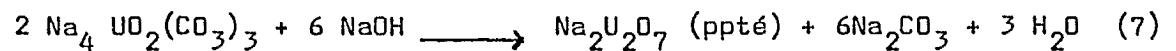
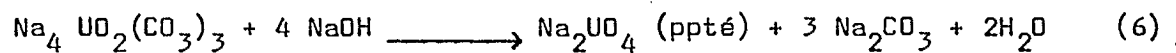
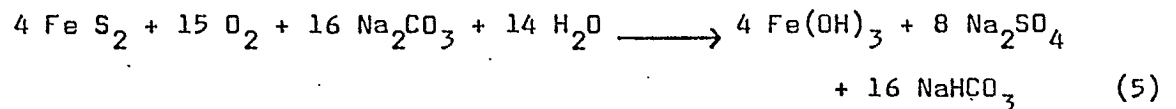
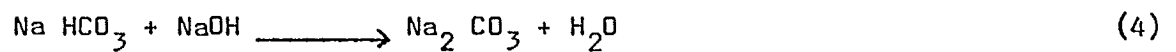
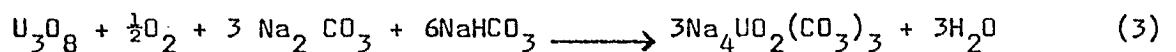
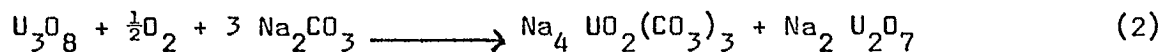
La pulpe de minerai lixivié est refroidie dans des échangeurs de chaleur par la substance alimentant la lixiviation, puis le résidu est éliminé par filtration.

Le jus fort clair est alors traité par une solution de NaOH, à

20% environ pour précipiter l'uranium (Equations 6 et 7). On contrôle l'addition de soude caustique en maintenant la concentration d'hydroxyde à une valeur définie (2-5 g de NaOH/l).



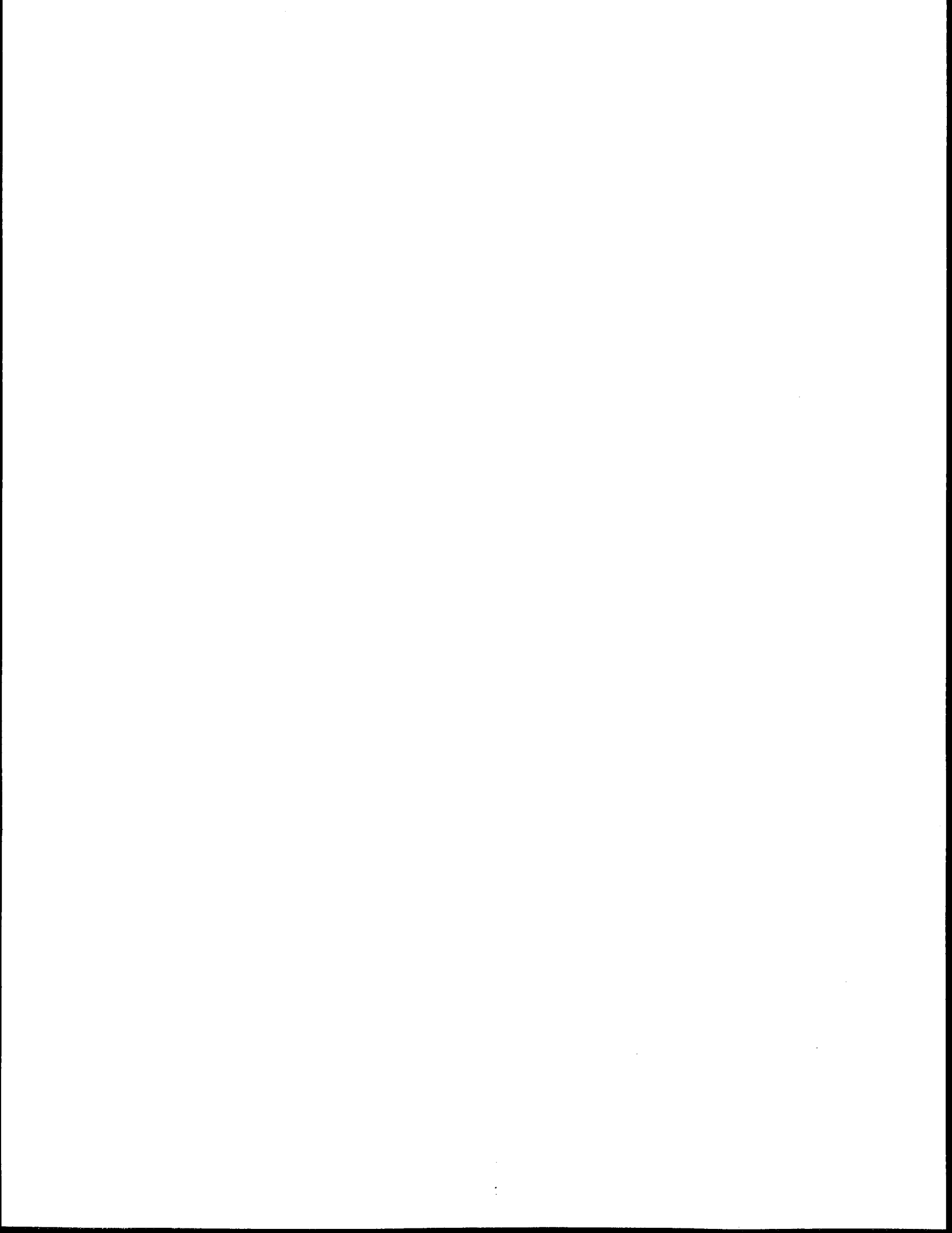
Soluble      Insoluble



Une méthode rapide et visuelle au carbonate et au peroxyde permet de déterminer la teneur en uranium de la solution épuisée. Cette concentration est maintenue à environ 0.05 g de  $U_3O_8$ /l. Il ne se produirait aucune perte en uranium même si cette concentration augmentait, mais il n'est pas nécessaire d'avoir un liquide circulant à forte teneur en uranium.

Le filtrat épuisé est envoyé dans une tour de carbonatation où l'excès d'hydroxyde de sodium réagit avec des gaz de carneau provenant de l'unité de chauffage (à l'huile) de l'usine. Ces gaz (14% de  $CO_2$ ) sont





d'abord lavés à l'eau pour en éliminer l'anhydride sulfureux; on ajoute du  $\text{CO}_2$  pour obtenir le plus de bicarbonate possible avec le mélange dilué air- $\text{CO}_2$  (1.5-2% de  $\text{Na HCO}_3$ ). Le "sodium disponible", c'est-à-dire la quantité de sodium total pouvant former du carbonate et du bicarbonate, est maintenue à 5-7% (en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

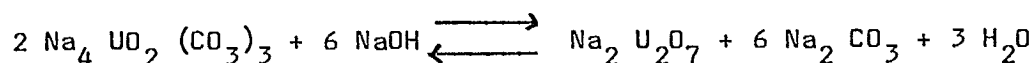
Il est possible d'effectuer un bilan global de la quantité de sodium; en particulier, il est souvent nécessaire de déterminer la teneur en sodium du résidu lixivié car elle constitue une perte. On peut calculer les proportions relatives de carbonate, de bicarbonate et de sulfate dans le résidu, à partir des teneurs de la solution avant la filtration. Les concentrations de sulfate et de sulfure dans ce résidu ont également leur importance: elles indiquent le rendement de l'oxydation du sulfure et aident à évaluer les pertes possibles en carbonate. On contrôle la teneur en sulfate de la liqueur de lixiviation, car le système ne comporte qu'un point d'extraction (le gâteau de filtration) et le sulfate s'accumule à un rythme assez rapide. Ce composé n'entrave pas directement le traitement, sauf qu'il influe peut-être sur les vitesses de filtration. La solubilité du sulfate de sodium décahydraté est de 408 g/l à  $30^\circ\text{C}$ ; elle tombe rapidement à 50 g/l à  $0^\circ\text{C}$ , et lorsque le point de saturation est dépassé, la précipitation de sulfate peut causer certaines difficultés.

Extraction de l'uranium des liqueurs de lixiviation par le carbonate

Tout comme dans la lixiviation acide, il est possible de recourir à un certain nombre de méthodes d'extraction dont (a) la précipitation

directe par la soude caustique (procédé de Beaverlodge), (b) la précipitation par un amalgame de sodium, (c) la réduction électrolytique dans des cellules à diaphragme, (d) la réduction par l'hydrogène en présence d'un catalyseur au nickel (Forward) et (e) l'échange d'anions (colonne ou "résine dans la pulpe").

Notre division (43) a étudié certains aspects de la précipitation directe par la soude caustique, qui est la seule méthode d'extraction employée actuellement et par conséquent, la seule dont nous discuterons ici. La réaction de précipitation globale est:



L'excès d'hydroxyde de sodium nécessaire dépend directement de la concentration du carbonate de sodium dans la solution épuisée. Plus la teneur initiale en uranium est élevée, plus le taux de précipitation et par conséquent, le rendement sont grands. Il est avantageux que le milieu contienne des quantités raisonnables de sulfate de sodium (100-150 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4/1$ ), qui se forme dans la liqueur recyclée si le minerai renferme des sulfures. Comme nous l'avons déjà mentionné, la concentration du sulfate de sodium n'est limitée que par sa solubilité. Le sulfate est dosé par la méthode S-1. La précipitation peut être continue; on peut préparer une solution-mère concentrée d'hydroxyde de sodium à 20-30% dans une solution de carbonate épuisée. Cette solution est pompée au début du circuit de précipitation formé d'un certain nombre de réservoirs en série. L'excès d'hydroxyde de sodium est dosé par titrage (Méthode  $\text{CO}_3-1$ ) et est

contrôlé grâce au débit du pompage de la solution-mère. On détermine le rendement de la précipitation en filtrant un échantillon prélevé dans le dernier réservoir et en évaluant la teneur en uranium par un examen visuel de la couleur développée après l'addition de peroxyde à la solution de carbonate.

Le précipité de diuranate de sodium est éliminé par filtration, et du carbonate ajouté de nouveau à la solution épuisée:



Une carbonatation plus poussée peut entraîner la formation de bicarbonate:



52 -

Puisqu'on ne peut récupérer ainsi le carbonate de sodium transformé en sulfate par le sulfure du minerai, il faut rajouter chaque fois du carbonate de sodium. Une certaine quantité de sodium est également perdue dans le résidu.

1. Tableau 2.8
2. Dosages nécessaires durant la lixiviation par le carbonate
3. Echantillon
4. Dosage
5. Gamme de concentrations (% ou g/l)
6. Fréquence
7. Méthode

Since the sodium carbonate converted to sulphate by the sulphide in the ore cannot be recovered in this way, it is necessary to add additional sodium carbonate make-up each time. A certain amount of sodium is also lost in the residue.

① Table 2.8

② Typical Analysis Requirements for Carbonate Leach Plant

③ Sample	④ Analysis	Range (5) % or gm/l	⑥ Frequency	⑦ Method
⑧ Mill feed	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.2-0.4	3 per day ⑨	U-1
	S(total)	0.5		S-1
	S/SO <sub>4</sub>	0.01		S-1
	CO <sub>2</sub>	3-5		
⑪ Screen fractions of feed	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.1-0.8	occasionally ⑩	U-1
⑫ Leach liquor	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2-4	3 per day ⑨	U-4
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50		CO <sub>2</sub> -1
	Na HCO <sub>3</sub>	50		CO <sub>2</sub> -1
	S/SO <sub>4</sub>	25-100		S-1
⑬ Barren solution	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.05-0.15	3 per day ⑨	U-1
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100		
	NaOH	1-5		
⑭ Residue (filter cake)	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.01-0.03	3 per day ⑨	U-1
	Na	0.2		Na-1
	S total	0.1		S-1
	S/SO <sub>4</sub>	0.1-0.2		S-1
⑮ Washed residue	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.01	3 per day ⑨	U-1

① Table 2.9

② Typical Precipitate Composition, Carbonate Leach Process

U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	70-75%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	1
S/SO <sub>4</sub> .....	1
Cl.....	0.03-0.07
CO <sub>2</sub> .....	1.8-2.0
Mo.....	0.004-0.008
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0.005-0.10
B.....	<.001 to 0.005
③ Heavy metals (acid sulphide group).....	0.05-0.06
H <sub>2</sub> O.....	1-2
Ca.....	0.2
Fe.....	0.03
Al.....	0.01
Na.....	5

## Gravity Concentration

### Gravity Mill Samples

These samples—table heads, product, various middling samples, and table tails—result from the use of equipment which can produce: a) a shipping grade concentrate and a rejectable tailing, b) a shipping grade concentrate and a tailing which is not rejectable, but is used as feed to a leaching plant, and c) a preconcentrate for use as feed to a leaching plant and a rejectable tailing.

Case c) can arise where the feed is too low grade to leach directly, or contains reagent-consuming impurities which can be removed by this treatment.

8. Alimentation de l'usine de traitement
9. par jour
10. occasionnellement
11. Fractions de substance d'alimentation obtenues par criblage
12. Liqueur de lixiviation
13. Solution épuisée
14. Résidu (gâteau de filtration)
15. Résidu lavé

1. Tableau 2.9
2. Composition du précipité (lixiviation par le carbonate)
3. Métaux lourds (groupe de sulfure acide)

Concentration par gravité

Echantillon provenant de l'unité de concentration par gravité

Ces échantillons (concentrés, produit, mixtes divers et stériles) sont formés en employant un matériel qui peut produire: (a) un concentré vendable et des stériles à rejeter, (b) un concentré vendable et des stériles qui ne peuvent être rejetés, mais qui servent de substance d'alimentation dans une usine de lixiviation et (c) un préconcentré qui est employé dans l'alimentation d'une unité de lixiviation et des stériles à rejeter.

On peut rencontrer le cas (c) lorsque le minerai est trop pauvre

pour être lixivié directement, ou lorsqu'il contient des impuretés qui consomment une partie des réactifs et qui peuvent être enlevées par ce traitement.

- 53 - Les analyses nécessaires sont les mêmes que celles qui s'appliquent à la matière d'alimentation et au résidu obtenus par d'autres traitements.

#### Roche stérile

Il s'agit d'un échantillon de roche encaissante extraite en même temps que le minerai lorsque la largeur de la formation minéralifère est inférieure à la largeur d'abattage. Cette roche est rejetée sans être traitée, mais est analysée régulièrement pour s'assurer qu'elle ne renferme aucune substance ayant une valeur marchande.

#### Flottation

La flottation n'a pas encore été appliquée industriellement à la concentration des minéraux uranifères au Canada. Elle permet d'éliminer les impuretés qui consomment des réactifs, comme le carbonate ou les sulfures: ces impuretés sont par la suite employées pour préparer des réactifs utilisables dans une autre étape du traitement, (par exemple, la pyrite pour produire de l'acide, le carbonate pour neutraliser la solution épuisée). Les analyses nécessaires sont les mêmes que celles qui s'appliquent habituellement à la matière d'alimentation.

## Analyse du produit

Le tableau 2.10 donne la composition d'un produit typique; les chiffres véritables peuvent varier d'une mine à l'autre. Toutefois, il est rarement nécessaire de doser toutes ces impuretés, car dans de nombreux cas, leur concentration ne peut atteindre les valeurs indiquées. Les quantités de vanadium et de thorium doivent être restreintes, car durant le raffinage ces éléments tendent à être entraînés dans le produit destiné au réacteur. Il en est de même du bore et des terres rares, dont la présence dans le produit est moins probable, mais cependant beaucoup moins souhaitable. Les composés halogénés, y compris les fluorures, doivent être en faibles quantités, car ils attaquent le matériel en acier inoxydable de l'unité de raffinage. La présence d'autres impuretés diminue l'efficacité du raffinage.

On établit les prix d'après la teneur en oxyde d'uranium, teneur qui doit donc être déterminée pour chaque lot. La plus grande exactitude est de rigueur dans ce cas, et les valeurs trouvées par le vendeur et par l'acheteur doivent concorder à moins de 0.3% en valeur absolue. En cas de désaccord, un échantillon du lot en question est envoyé à un arbitre, et le prix fixé d'après celle des deux valeurs précédentes qui se rapproche le plus du résultat obtenu par l'arbitre. Il faut signaler que, du point de vue statistique, près de 23% des échantillons seront envoyés à un arbitre si la différence moyenne entre les deux essais atteint 0.2%; 43% des échantillons seront soumis à cette troisième analyse si la différence est de 0.3%.



L'écart-type des résultats du dosage de l'uranium contenu dans les matériaux riches (Méthodes U-4 et U-5) se situe entre 0.10 et 0.15. Après un certain nombre d'essais répétés, les titres devraient se rapprocher assez de la valeur réelle pour que peu d'échantillons soient envoyés à un arbitre.

1. Tableau 2.10

2. Composition d'un produit typique

3.  $U_3O_8$  50% au minimum  
 $V_2O_5$  moins de 2 parties par 100 parties de  $U_3O_8$   
 $PO_4$   
Mo  
B  
 $ThO_2$   
Cl, Br, I  
F  
Cu  
As  
 $Co_3$   
 $NH_3$   
Oxydes de terres rares  
 $H_2O$  \_\_\_\_ au maximum 10% du poids normal

The analyses required are those applying to feed and residue materials from the other processes.

### Waste Rock

This sample is the country rock which is removed along with the ore where the ore-bearing formation is less than the mining width. It is discarded without treatment, but is frequently checked to ensure no values are being thrown away.

### Flotation Processes

Flotation has not yet been successfully applied industrially to the concentration of the uranium minerals in Canada. It can serve to remove reagent-consuming impurities such as carbonate or sulphides, often producing them in a state where they can be used as reagents elsewhere in the process (c.g. pyrite for use in acid production, carbonate for barren solution neutralization). The analyses required would be those applying to feed materials generally.

### Analysis of the Product

Table 2.10 gives a typical product specification. The actual figures may vary from mine to mine. It is seldom necessary to analyze for all these impurities, however, since in many cases there is no possibility of them reaching the levels indicated. Vanadium and thorium are restricted because they tend to carry over into the reactor-grade product at the refinery. The same applies to boron and rare earths which are less likely to contaminate the product, but are much more undesirable. Halogens, including fluoride, are restricted because they cause attack on the stainless-steel refinery plant. The other impurities reduce the efficiency of the refinery process.

The uranium oxide content forms the basis for payment and is therefore required on every lot. The highest attainable accuracy is required here, and agreement within 0.3% absolute is required between vendor and purchaser. Otherwise, a sample of the lot in question is sent for umpire analysis and payment is based on the value (of the two reported previously) closest to the umpire value. It might be pointed out that, statistically, about 23% of the samples may be expected to go to umpire if the average difference between the two assays is as high as 0.2%. An average difference of 0.3% will result in 43% of the samples being sent to the umpire.

The methods given in this manual for determination of uranium in high-grade materials (Methods U-4 and U-5) have standard deviations in the range 0.10 to 0.15. With a proper number of replications, this should give assays close enough to the true value so that only a minimum of the samples need be referred to umpire.

① Table 2.10  
② Typical Product Specification

U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .....	50% minimum
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	less than 2 parts per 100 parts U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
PO <sub>4</sub> .....	" " 2 " " "
Mo.....	" " 0.6 " " "
B.....	" " 0.03 " " "
ThO <sub>2</sub> .....	" " 2.0 " " "
Cl, Br, I.....	" " 0.1 " " "
F.....	" " 0.1 " " "
Cu.....	" " 1.7 " " "
As.....	" " 0.8 " " "
Co.....	" " 1 " " "
NH <sub>3</sub> .....	" " 0.01 " " "
Rare earth oxides.....	" " 0.2 " " "
H <sub>2</sub> O — Maximum 10% natural weight basis	

③

## Bibliography

*Acid Leaching*

1. Development of the Port Radium Leaching Process for Recovery of Uranium, *Mines Br., Ottawa*, Tech. Paper 13, 1955.
2. Herbst, H. J.: An Introduction to the Chemistry of Some Leach Processes for the Recovery of Uranium from Canadian Ores, *Mines Br., Ottawa*, Radioactivity Division Report IR200/56, 1956.
3. Gow, W. A., Smith, H. W., and Simard, R.: Pilot Plant Testing of Uranium Ores at the Mines Br., Ottawa. *Trans. Can. Inst. Mining Met.*, 60, 70-75, 1957.
4. Ennis, R. M., and Hester, K. D.: The Pronto Mine, Milling Practice, *Western Miner and Oil Review*, 29, 135, July 1956.
5. Riott, J. P.: Determination of Metallic Iron in Iron Oxides and Slags, *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, 13, 546, 1941.
6. Toohy, J. C. and Kaufman, D.: The Relationship between Oxidation-Reduction Potential and Valence State of Iron, Vanadium and Uranium in Sulphuric Acid Leach Liquors, *U.S.A.E.C. Report ACCO-60*, July, 1954.
7. Robinson, S. C.: Geochemistry and Mineralogy of Uranium in Canada, Paper presented at the *Ann. Gen. Meeting, Can. Inst. Mining and Met.*, Ottawa, April 24, 1957.
8. Review: Geology, Mining, Milling of Uranium in Canada, *Can. Mining J.* 6, June, 1957.
9. Stokes, W. L. and Varnes, D. J.: Glossary of Selected Geologic Terms, Denver, Colorado Scientific Society, 1955.
10. Ford, W. E.: Dana's Textbook of Mineralogy, 4th ed., New York, John Wiley and Sons Inc., 1951.
11. Frondell, J. W., and Fleischer, M.: Glossary of Uranium and Thorium Bearing Minerals, *U.S. Geol. Surv.*, Bull 1009-F, 3rd ed., 1955.
12. Griffiths, J. W.: A Bibliography on the Occurrence of Uranium in Canada and Related Subjects, *Geol. Surv., Canada*, Paper 56-5, 1956.
13. Prospecting for Uranium in Canada, Ottawa, *Geol. Surv., Canada*, 1953, (Rev. 1957).
14. Lang, A. H.: Canadian Deposits of Uranium and Thorium, *Geol. Surv., Canada*, Econ. Geol. Ser. 16, 1952.
15. Furman, N. H., Ed.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, New York, D. Van Nostrand and Co., 1939.
16. Light, A. K., and Russell, L. E.: Determination of Metallic Aluminum in Aluminum Pigments, *Anal. Chem.*, 19, 337, 1947.
17. Britton, H. T. S.: Hydrogen Ions, London, Chapman and Hall Ltd., 1955.
- 17a. Arden, T. V., and Harbutt, J.: *J. Appl. Chem.*, 8, 141, March, 1958.
- 17b. Arden, T. V., Humphries, R., and Lewis, J. A.: *ibid.*, 151.

*Ion Exchange*

18. Kaufman, D., and Lower, G. W.: A Summary Report on the Ion Exchange Process for the Recovery of Uranium, *U.S.A.E.C. Report ACCO 68*, 1955.
19. Arden, T. V.: The Recovery of Uranium from Sulphate Leach Solutions (see reference 45) Paper No. 8, Symposium-*Inst. Mining Met.*, March, 1956.
20. Kunin, R., and Meyers, R. J.: Ion Exchange Resins, New York, John Wiley and Sons, 1958.
21. Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, New York, John Wiley and Sons, 1953.
22. Osborn, G. H.: Synthetic Ion Exchangers, London, Chapman and Hall Ltd., 1955.
23. Arden, T. V.: The Concentration of Uranium from Low Grade Ores, *The Ind. Chem.* 32, 202-9, June, 1956.
24. Hull, W. Q., and Pinkney, E. T.: Uranium from Gold Waste, *Ind. Eng. Chem.*, 49, No. 1, 1-10, Jan., 1957.

*Solvent Extraction*

25. Ellis, D. A.: The Recovery of Uranium from Industrial Phosphoric Acids, Part I: Summary Status Report, *DOW 81*, July 1952.
26. Valle-Riestra, J. F.: Carnotite Solvent Extraction Processes, *DOW 123*, Oct. 1955.
27. Ellis, D. A.: Recovery of Uranium from Colorado Plateau Ores by Solvent Extraction, *DOW 131*, July 1955.
28. Blake, C. A., Brown, K. B., and Coleman, C. F.: The Extraction and Recovery of Uranium and Vanadium from Acid Liquors with Di (2 ethyl-hexyl) Phosphoric Acid and Some Other Organophosphorus Acids, *ORNL-1903*, May 13, 1955.

29. Brown, K. B., Coleman, C. F., Crouse, D. J., Denis, J. O., and Moore, J. G.: The Use of Amines as Extractants from Acidic Sulphate Liquors, *ORNL*—1734, May 27, 1954.
30. Moore, J. G., Brown, K. B., and Coleman, C. F.: Further Studies of Amines as Extractants for Uranium from Acid Sulphate Solutions, *ORNL*—1964, Aug. 26, 1955.
31. Crouse, D. J. and Brown, K. B.: Amine Extraction Processes for Uranium Recovery from Sulphate Liquors, *ORNL*—1959, Sept. 30, 1955.
32. Simard, R.: Solvent Extraction Studies, Progress Report September 1955—Jan. 1956. *SR*—416/56, April 6, 1956.
33. Bellingham, A., and Simard, R.: Solvent Extraction Studies, Progress Report Jan. 1956—June 1956, *SR*—444/56, Sept. 14, 1956.
34. Bellingham, A., and Simard, R.: Solvent Extraction Studies, Progress Report June-August, 1956, *SR*—454/56. Nov. 20, 1956.
35. Bellingham, A., and Simard, R.: Solvent Extraction Studies, Progress Report No. 4, Aug.-Oct. 1956. Continuous Runs on Uranium Leach Solutions Ore Sample Ref. S/56-4 *SR*—450/56. Nov. 11/56.
36. Bellingham, A., and Simard, R.: Solvent Extraction Studies, Sodium Sulphate Stripping of Tri (iso-octyl) amine Extracts, *TR*—140/57. Mar. 6/57.

#### Carbonate Leach Process

37. Blake, C. A., Brown, K. B., Hill, D. G., Lowrie, R. S. and Schmitt, J. M.: Studies in the Carbonate-Uranium System. *Nuclear Engineering and Science Congress*, Preprint 221, Dec. 1955.
38. Thunaes, A., Brown, E. A., and Rabbits, A. T.: Alkaline Leaching Process for Uranium Extraction. *Can. Pat.* 517,466, Oct. 11, 1955.
39. Mancantelli, R. W., and Woodward, J. R.: The Use of Autoclaves and Flash Heat Exchangers at Beaverlodge. *Mining Eng.*, 7, 557, 1955.
40. Hanney, R. L.: Milling at Beaverlodge. *Can. J. Mining*, 77, 135, June, 1956.
41. Herbst, H. J.: The Determination of Sodium Carbonate in the Presence of Sodium Phosphate and Arsenate. *Radioactivity Div.*, *TR*—84/51. June 1951.
42. Herbst, H. J.: The Determination of Sodium Bicarbonate in the Presence of Uranium, *Radioactivity Div.*, *TR*—87/51. Aug. 1951.
43. Herbst, H. J.: Studies on the Precipitation of Sodium Polyuranates from Solutions of Sodium Uranyl Tricarbonate. *Mines Br., Ottawa*, Tech. Paper 15, 1956.

#### Miscellaneous

44. Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy
  - a) Vol. 8, Production Technology of the Materials Used for Nuclear Energy.
  - b) Vol. 9, Reactor Technology and Chemical Processing, New York. The United Nations, 1955.
45. The Extraction and Refining of the Rarer Metals. Symposium, *The Institution of Mining and Metallurgy*, London, 1957.
46. Hopkins, B. S.: Chapters in the Chemistry of the Less Familiar Elements, Champaign, Ill., Stipes Pub. Co., 1939.
47. Croxton, F. T.: Uranium and its Compounds: A Bibliography of the Unclassified Literature, K 295 part 2, Oak Ridge, *Carbide and Carbon Corp.* 1951.
48. Allen, R. E.: Uranium and its Compounds: A Bibliography of the Unclassified Literature, Oak Ridge, *Tech. Inf. Service*, 1953.
49. David, L. R.: Thorium, A Bibliography of Unclassified Literature, Oak Ridge, *Tech. Inf. Service*, 1953.
50. Thorium, A Bibliography of Unclassified Literature, Oak Ridge, *Tech. Inf. Service*, T.I.D. 3309, 1956.
51. Uranium in South Africa, 1946-1956 (2 vols.), Symposium, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 1957.
52. The Milling of Canadian Ores, 6th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, 1957. (Can. Inst. Mining Met.).
53. The Geology of Canadian Mineral Deposits, 6th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, 1957. (Can. Inst. Mining Met.).
54. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958. Vol. 3: Raw Materials—Ore Processing. New York, The United Nations, 1958.
55. Clegg, J. W., and Foley, D. D.: Uranium Ore Processing, Cambridge, Mass., Addison-Wesley Press Inc., 1958.

## GÉNÉRALITÉS

Le but de l'échantillonnage est de prélever pour analyse une fraction où les constituants sont répartis dans les mêmes proportions que dans l'ensemble du produit considéré. Il est impossible d'atteindre cette similitude parfaite, et on ne peut qu'espérer que la répartition se rapprochera de l'idéal, ce qui se produit en pratique dans une certaine mesure pour un cas particulier, avec une fréquence régie par des facteurs statistiques. En fait, un grand nombre de travaux statistiques pratiques ont porté sur la détermination du degré de représentativité d'un échantillon par rapport à l'ensemble du matériau analysé.

Toutefois, cette théorie ne s'applique que si l'échantillon a été convenablement choisi, car les diverses tables employées ont été calculées en supposant une certaine forme de distribution normale, c'est-à-dire que les résultats de l'échantillonnage peuvent tout aussi bien être élevés que faibles. Pour s'en assurer, il est nécessaire, en chaque point où l'échantillon est de faible dimension (c'.-à-d. où une petite fraction est retenue, le reste étant soumis au traitement), que chaque particule ait autant de chances d'être prélevée que de rester dans la masse du matériau à traiter. De plus, il est essentiel que l'échantillon ne puisse être "altéré" (contaminé) par des substances étrangères au cours du traitement. Si une de ces conditions n'est pas remplie, l'échantillonnage

sera biaisé et les résultats obtenus seront centrés autour d'une valeur autre que le titre réel de la substance. Ils peuvent suivre une loi normale autour d'une valeur supérieure ou inférieure à la valeur réelle, mais il est toutefois plus probable qu'ils suivent une distribution biaisée, rendant imprécises les conclusions statistiques, même corrigées empiriquement pour tenir compte du biais. Nous discuterons plus loin des causes possibles de l'existence d'échantillons biaisés.

Une méthode peut donner des échantillons non biaisés qui suivent une distribution normale autour de la valeur exacte et être quand même d'une utilité assez limitée, les échantillons individuels s'éloignant trop des valeurs réelles. Ce cas peut se produire dans l'échantillonnage de matériaux non homogènes, particulièrement si l'échantillon n'est pas broyé assez finement entre les étapes de prélèvement. Cette situation se présentera probablement seulement dans les usines qui traitent "sur demande" des minerais non homogènes.

D'une façon générale, les matériaux à échantillonner avec le plus grand soin sont la matière d'alimentation, le résidu et le produit. Des essais en cours de traitement peuvent nécessiter un échantillonnage précis, mais ils ne sont faits habituellement qu'à plus petite échelle et par conséquent avec plus de soins.

## ÉCHANTILLONNAGE DES MINERAIS ET DES RÉSIDUS

### Principes

L'échantillonnage des minerais d'uranium repose sur les mêmes principes que ceux qui s'appliquent aux autres minerais de non métaux; de nombreux manuels de référence (1-4) en décrivent très bien les divers aspects, mathématiques ou autres.

- 57 -

Les difficultés rencontrées sont moins complexes que dans le traitement des minéraux métalliques comme ceux de l'argent, de l'or et du cuivre natif. Exception faite de la valeur supérieure de l'uranium, les caractéristiques de ces minerais rappellent celles de nombreux minerais de métaux non précieux. Par exemple, les densités des minéraux, les rapports entre ces densités et celles des roches encaissantes rappellent à ceux de nombreux minéraux renfermant du nickel, du cuivre, du plomb, du zinc et même du fer. Tout comme ces minéraux également, ils peuvent être broyés plus facilement que la roche hôte, de sorte qu'après broyage, les plus petites particules seront les plus riches en minéral. Il en résulte une ségrégation durant la manutention et le transport des matériaux.

Les précautions qui permettent d'éviter les erreurs possibles durant l'échantillonnage des minéraux ayant ces caractéristiques sont bien connues et se retrouvent dans les documents de référence. Nous présentons ici un bref exposé indiquant les facteurs à considérer avant d'adopter une méthode d'échantillonnage appropriée à un matériau particulier.

Il existe deux types d'échantillonnage: manuel et mécanique. L'échantillonnage manuel comprend la mise en cône et le quartage, la

méthode de pelletage alternatif, l'emploi de pelles à cuillères, l'utilisation de diviseurs à rifles, le prélèvement par sonde ou par tubes.

L'échantillonnage mécanique s'effectue soit en prélevant une fraction de l'ensemble pendant la totalité du temps ou en prélevant la totalité du courant pendant une partie du temps. C'est cette dernière méthode qui est recommandée. On peut également choisir entre des appareils qui prélèvent un pourcentage fixe de minerai et d'autres qui peuvent prélever une "coupe" quelconque. La granulométrie du minerai au point de prélèvement est un facteur important dans la détermination de la masse d'échantillon à prélever, un échantillon convenable n'étant pas seulement un nombre défini de particules de dimension quelconque. En guise d'indice approximatif, Fulton et Sherwood (9) reprennent une vieille méthode utilisée pour les minerais d'or renfermant 1 à 4 oz. d'or par tonne:

1. Tableau 3.1
2. Relation approximative entre la masse de l'échantillon et la granulométrie du minerai
3. Diamètre (po) des plus grosses particules
4. Masse minimale d'échantillon (lb)

Naturellement, un plus petit échantillon conviendra mieux si le minéral uranifère est uniformément réparti dans la masse que s'il se trouve sous forme de particules riches dispersées. Le tableau 3.2, reproduit avec l'autorisation de M. E.A. Bugbee et de la John Wiley and Sons Inc. (1) donne une idée plus exacte de la masse d'échantillon à prélever lorsque les particules ont une certaine dimension; cette masse est calculée à



partir du rapport entre les densités du minéral le plus riche et la teneur moyenne du minerai. Dans les minerais d'uranium, le minéral le plus riche renferme de 5 à 50% du  $U_3O_8$  tandis que la moyenne est de 0.05 à 0.25% de  $U_3O_8$ , ce qui donne un rapport de 1000:1 au maximum; le plus souvent, le rapport est d'environ 50:1. Avec les résidus de lixiviation, les minéraux les plus riches sont d'ordinaire plus facilement lixiviés; par conséquent, la teneur moyenne tombera à 0.005-0.01% de  $U_3O_8$ , et la partie non lixiviée ne comportera qu'un matériau réfractaire, pauvre. Le rapport pourrait atteindre jusqu'à 1000:1. Il est probable que ce soient les déchets de la concentration par gravité qui posent les plus grands problèmes d'échantillonnage, compte tenu du manque d'homogénéité et du rapport matériau riche / matériau pauvre.

Dans les usines de traitement de l'uranium par lixiviation, l'échantillonnage est simplifié par le fait que le minerai doit être finement broyé en vue de la lixiviation; il est possible d'effectuer un échantillonnage mécanique du minerai introduit (alimentation de la lixiviation) et du résidu de lixiviation durant l'évacuation. Puisque la plupart des échantillonneurs mécaniques prélèvent des "coupes" par intervalles de temps, il est important que le débit d'alimentation demeure assez constant. Autrement, les échantillons doivent être prélevés et "coupés" d'après le tonnage toutes les fois que le débit change.

- 58 -

Le tableau 2.3 donne les constantes physiques, densités comprises qui peuvent servir à évaluer le degré de ségrégation possible dans un type de minerai particulier; il aide également à appliquer les données

du tableau 3.2 (masse d'échantillon à prélever) à un matériau particulier. Des informations sur les minerais de diverses provenances se retrouvent dans certaines des publications mentionnées dans la liste bibliographique, à la fin du chapitre 2; la référence 12 (Griffiths) aide grandement à trouver les références utiles.

1. Tableau 3.2
2. Masse d'échantillon de minerai à prélever\*
3. Densité du minéral le plus riche
4. Dimension (mailles)
5. Diamètre des particules (po)
6. Teneur du minéral le plus riche divisé par la teneur moyenne
7. Masse (lb) à prélever lorsque les plus grosses particules ont la taille donnée dans la deuxième colonne
8. \*Réf. (1) p.

#### Mélange de divers lots d'alimentation

Comme nous l'avons noté précédemment, un grand nombre de travaux statistiques ont porté sur l'établissement d'une méthode optimale d'échantillonnage. Le mélange de substances d'alimentation constitue un exemple pertinent. Bennet et Franklin (10) traitent de cette question et donnent une méthode qui permet de fixer le nombre d'échantillons à prélever de chaque lot pour préparer un mélange dont la teneur moyenne approximative aura la plus faible variance (c.-à-d. que cette valeur sera la plus sûre possible).

Table 2.3 gives physical data, including specific gravities, which can be used in forming an idea as to the amount of segregation that is likely to occur with a particular type of ore and helps in applying the data of Table 3.2 (weight to be taken in sampling ores) to a specific material. Information as to the ore from the various areas can be found in some of the publications listed in the bibliography at the end of Chapter 2; reference 12 (Griffiths) is particularly valuable in locating the applicable references.

① Table 3.2  
② Weight to be Taken in Sampling Ores\*

③ Specific Gravity of Richest Mineral	④ Mesh Size	⑤ Particle Diam. Inches	⑥ Grade of Richest Mineral, Divided by Average Grade			
			10	50	200	600
			⑦ Safe Weight in Pounds When Largest Particles Are of Size Given in Second Column			
5.0	120	0.0043			0.003	0.010
	100	0.0055	0.0003	0.0018	0.007	0.021
	50	0.0100	0.0017	0.0095	0.039	0.116
	14	0.0364	0.0585	0.319	1.29	3.90
	4	0.145	2.96	16.1	65.5	195
	2	0.338	30.0	163	664	2,000
7.0		0.5	75.9	413	1,680	5,050
		1.0	486	2,650	10,700	32,300
	120	0.0043			0.005	0.015
	100	0.0055	0.0005	0.0027	0.011	0.032
	50	0.0100	0.0026	0.0143	0.058	0.174
	14	0.0364	0.0878	0.479	1.94	5.85
10.5	4	0.145	4.44	24.2	98.3	293
	2	0.338	45.0	245	996	3,000
		0.5	114	620	2,520	7,580
		1.0	729	3,970	16,100	48,500
	120	0.0043	0.0005	0.0027	0.011	0.032
	100	0.0055	0.0010	0.0055	0.022	0.068
10.5	50	0.0100	0.0041	0.0222	0.090	0.272
	14	0.0364	0.148	0.804	3.26	9.83
	4	0.145	7.78	42.4	172	518
	2	0.338	78.8	429	1,740	5,250
		0.5	230	1,250	5,080	15,300

⑧ \* Ref. (1) p. 51

**Blending of Feeds**

As has been noted above, a great deal of statistical reasoning has been directed toward establishing the optimum method for carrying out sampling. A case in point is the blending of feeds. Bennet and Franklin (10) discuss this question and give a method for allocating the number of samples that should be taken from each feed stock to arrive at an estimated mean value for the blended feed which will have the lowest variance (i.e. the value will be the most reliable obtainable.)

Briefly, they state that the number of samples taken for each feed should be weighed in direct proportion to the product of the number of particles in the individual feed stock and the standard deviation of the assay (in the individual feed stock) of the element to be controlled in the blend.

Brièvement, ils affirment que le nombre d'échantillons à prélever de chaque lot d'alimentation doit être directement proportionnel au produit du nombre de particules dans un lot particulier et de l'écart-type du titre (dans ce lot) de l'élément à doser dans le mélange.

- 59 -

Soit un mélange de trois constituants A, B et C. Les fractions en poids sont  $X_a$ ,  $X_b$  et  $X_c$  (c.-à-d.  $X_a + X_b + X_c = 1$ ). Le nombre relatif de particules de chaque constituant est donné par le rapport du nombre de particules qu'il renferme au nombre total de particules dans le mélange et est directement proportionnel à la fraction en poids,  $X$ . Le nombre relatif ( $N$ ) d'échantillons à prélever de chaque lot est donné par:

$$N_a : N_b : N_c = X_a \sqrt{\text{var}(A)} : X_b \sqrt{\text{var}(B)} : X_c \sqrt{\text{var}(C)}$$

où  $\text{var}(A)$  est la variance de (A), et par conséquent  $\sqrt{\text{var}(A)}$  est l'écart-type de (A), (A) étant la teneur de l'élément intéressant dans le lot A.

L'exemple suivant (d'après un des exemples donnés par ces auteurs) servira d'illustration.

On veut analyser une substance d'alimentation renfermant 0.08% d'uranium à partir de 4 lots différents, titrant 0.06%, 0.08%, 0.11% et 0.20%. Pour d'autres raisons (la teneur en carbonate par exemple), on veut que ces lots soient représentés dans la proportion 45:40:10:5 = A:B:

C:D. Supposons que les variances des teneurs approximatives en uranium soient dans chaque cas proportionnelles à la quantité présente (cette supposition n'est pas absolument juste, mais elle est assez précise pour les gammes de concentrations déterminées par colorimétrie et fluorimétrie). De toute façon, cette hypothèse servira aux fins de démonstration et le lecteur gardera en mémoire que la véritable quantité à employer est l'écart-type qui peut être facilement déterminé. Il faut toutefois se rappeler que cet écart-type est une mesure de l'exactitude du dosage de l'uranium, c'.-à-d. qu'il tient compte de l'erreur d'échantillonnage et des erreurs de manipulation. Par conséquent, pour appliquer ce principe, l'écart-type de la teneur en uranium des divers lots d'alimentation doit être trouvé à partir d'un grand nombre d'échantillons plutôt que par des dosages répétés de quelques-uns uniquement.

Ainsi le nombre relatif d'échantillons à prélever dans ce cas sera:

$$N_a : N_b : N_c : N_d = 0.45 \sqrt{.06} : 0.40 \sqrt{.08} : 0.10 \sqrt{.11} : 0.05 \sqrt{0.20}$$
$$= 0.100 : 0.113 : 0.033 : 0.0225$$
$$\div 10 : 11 : 3 : 2.$$

c'.-à-d. qu'on doit prélever 10 échantillons de A, 11 de B, 3 de C et 2 de D.

Bien entendu, il va sans dire que, durant le mélange, la masse de D doit être la plus exacte possible. Il est toutefois évident que plus la teneur sera élevée, plus sa détermination sera précise; c'est là une façon qualitative de présenter la discussion précédente.

## Echantillonneurs automatiques pour solides et pulpes

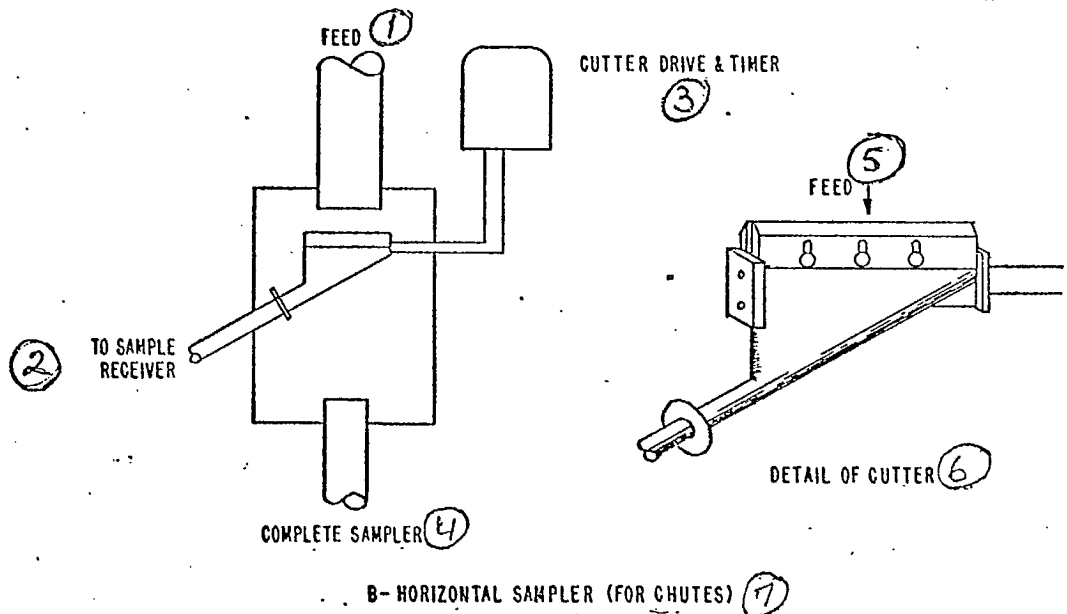
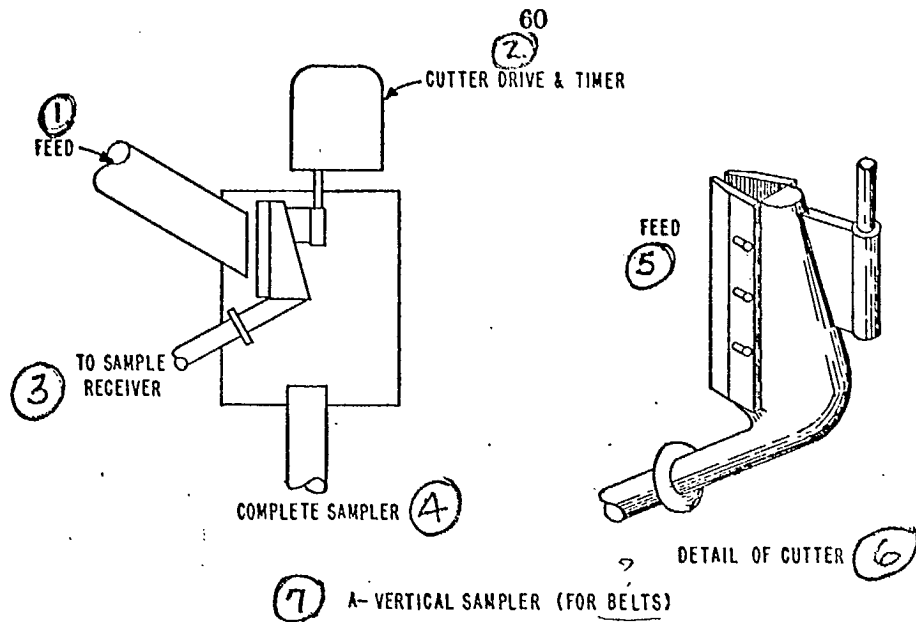
Les figures 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4 illustrent certains types d'échantillonneurs utilisés habituellement dans les usines de traitement de l'uranium.

L'échantillonneur Geco Automatic (Figure 3.1) peut servir dans l'échantillonnage de substances humides ou sèches et est fréquemment employé pour couper des échantillons de pulpe, c'.-à-d. la pulpe de minerai humide utilisée dans la lixiviation et la pulpe de résidu. Entraîné par un moteur à réduction, le couteau se déplace en ligne droite, dans la pulpe avec une vitesse constante et dirige une fraction représentative de l'ensemble dans un collecteur d'échantillon séparé.

Durant l'opération, le dispositif d'entraînement promène le couteau dans tout l'ensemble et l'arrête. Après un certain intervalle, réglé par un dispositif de commande, le couteau se déplace en sens inverse et s'arrête de nouveau pendant un moment. Ce cycle se répète continuellement. On peut fixer la quantité prélevée en réglant la durée entre les courses du couteau.

- 60 -

1. ALIMENTATION
2. MÉCANISME D'ENTRAÎNEMENT DU COUPEAU ET MINUTERIE
3. VERS LE COLLECTEUR D'ÉCHANTILLON
4. SCHÉMA DE L'ÉCHANTILLONNEUR
5. ALIMENTATION
6. VUE DÉTAILLÉE DU COUPEAU



(8) FIG. 3-1 - THE GECO AUTOMATIC SAMPLER.

The Snyder Sampler (Figure 3.2) consists of a circular casting having one or more openings (depending on the percent cut desired) in its sloping flange, and mounted on the end of a horizontal shaft.

The ore to be sampled is directed by a spout so that it falls inside the flange of the sampler. The rejects slide off the flange and continue through the process, while the sample drops into a sample container.

1720

7. A - ÉCHANTILLONNEUR VERTICAL (POUR BANDES TRANSPORTEUSES)
1. ALIMENTATION
2. VERS LE COLLECTEUR D'ÉCHANTILLON
3. MÉCANISME D'ENTRAÎNEMENT DU COUTEAU ET MINUTERIE
4. SCHÉMA DE L'ÉCHANTILLONNEUR
5. ALIMENTATION
6. VUE DÉTAILLÉE DU COUTEAU
7. B - ÉCHANTILLONNEUR HORIZONTAL (POUR GOULOTTES)
8. FIG. 3.1 ÉCHANTILLONNEUR GECO AUTOMATIQUE

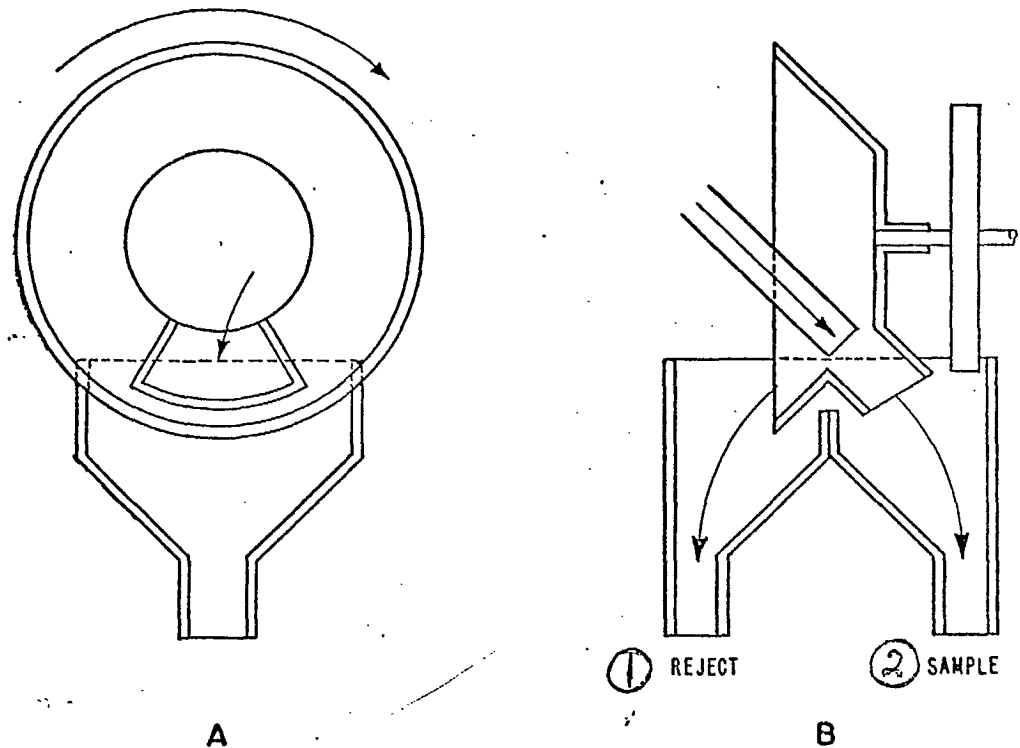
L'échantillonneur Snyder (Figure 3.2) comprend une pièce circulaire dont la partie inclinée est percée d'une ou de plusieurs ouvertures (selon la quantité désirée); cette pièce est montée à l'extrémité d'un arbre horizontal.

Le minerai tombe d'une goulotte sur la partie inclinée de l'échantillonneur. Les rejets glissent sur cette partie inclinée et sont dirigés vers l'unité de traitement tandis que l'échantillon tombe dans un collecteur.

- 61 -
1. REJET
  2. ÉCHANTILLON
  3. FIG. 3.2 - ÉCHANTILLONNEUR SNYDER

Cet échantillonneur est employé principalement pour les minerais





③ FIG. 3-2-SNYDER SAMPLER.

This sampler is mostly used for custom sampling of ores. It takes a fixed percentage sample from the ore.

*The Vezin Sampler* (Figure 3.3) is widely used for sampling concentrates. It consists of a housing within which a cylinder having two or more scoops operates.

In operation the cylinder and scoops revolve slowly so that the scoops pass under the feed chute and out out a sample. The sample passes through the cylinder into a sample receiver, while the rejects, in the case of concentrates, drop into the shipping container.

This unit, like the Snyder, cuts out a fixed percentage of the feed.

*Continuous Sampler for Pulps* (Figure 3.4) is a typical apparatus for sampling pulps, as in feed and residue streams.

#### Sample Preparation at the Radioactivity Division (Figure 3.5)

Ore (size up to 18") enters on the first floor and is dumped into a receiving chute. From here it drops into a jaw crusher on the ground floor where it is reduced to  $-\frac{3}{4}$ ". It then moves via conveyor No. 1 and bucket elevator No. 1 to the second floor where it passes over a  $\frac{1}{4}$ " vibrating screen. Fines drop directly onto conveyor No. 3. The oversize moves to a cone crusher on the first floor where it is reduced to  $-\frac{1}{4}$ " and drops onto cross-conveyor No. 2 which discharges onto conveyor No. 3 after the fines from the screen.

traités "sur demande". Il prélève un pourcentage fixe de la masse de minerai.

L'échantillonneur Vezin (Figure 3.3) est fortement utilisé pour l'échantillonnage des concentrés. Il comprend un bâti qui loge un cylindre muni d'au moins 2 cuillères de prélèvement.

Durant l'opération, le cylindre tourne lentement, en même temps que les cuillères qui passent sous la goulotte d'alimentation et isolent un échantillon. Cet échantillon traverse le cylindre et tombe dans un collecteur, tandis que les rejets, dans le cas des concentrés, sont recueillis dans un contenant pour matériaux marchands.

Cet échantillonneur, comme le Snyder, prélève un pourcentage fixe de la masse de minerai.

L'échantillonneur à fonctionnement continu de la figure 3.4 est un appareil typique conçu pour l'échantillonnage des pulpes (de matière d'alimentation et de résidu, par exemple).

Méthode de préparation des échantillons employée par la Division de radioactivité (Figure 3.5)

Le minerai (jusqu'à 18" de grosseur) arrive au premier étage, est déversé dans une goulotte d'où il tombe au rez-de-chaussée dans un concasseur à mâchoires qui le réduit à  $-3/4$ ". Puis, par l'intermédiaire du transporteur n° 1 et de l'élévateur à godets n° 1, il arrive au

deuxième étage où il passe sur un tamis vibrant dont les ouvertures sont de  $\frac{1}{4}$ ". Les fines tombent directement sur le transporteur n° 3. Les refus sont dirigés vers un concasseur à cône, placé au premier, où ils sont réduits à  $-\frac{1}{4}$ "; ils tombent par la suite sur le transporteur transversal n° 2 qui les déversent sur le transporteur n° 3, après les fines particules provenant du tamis.

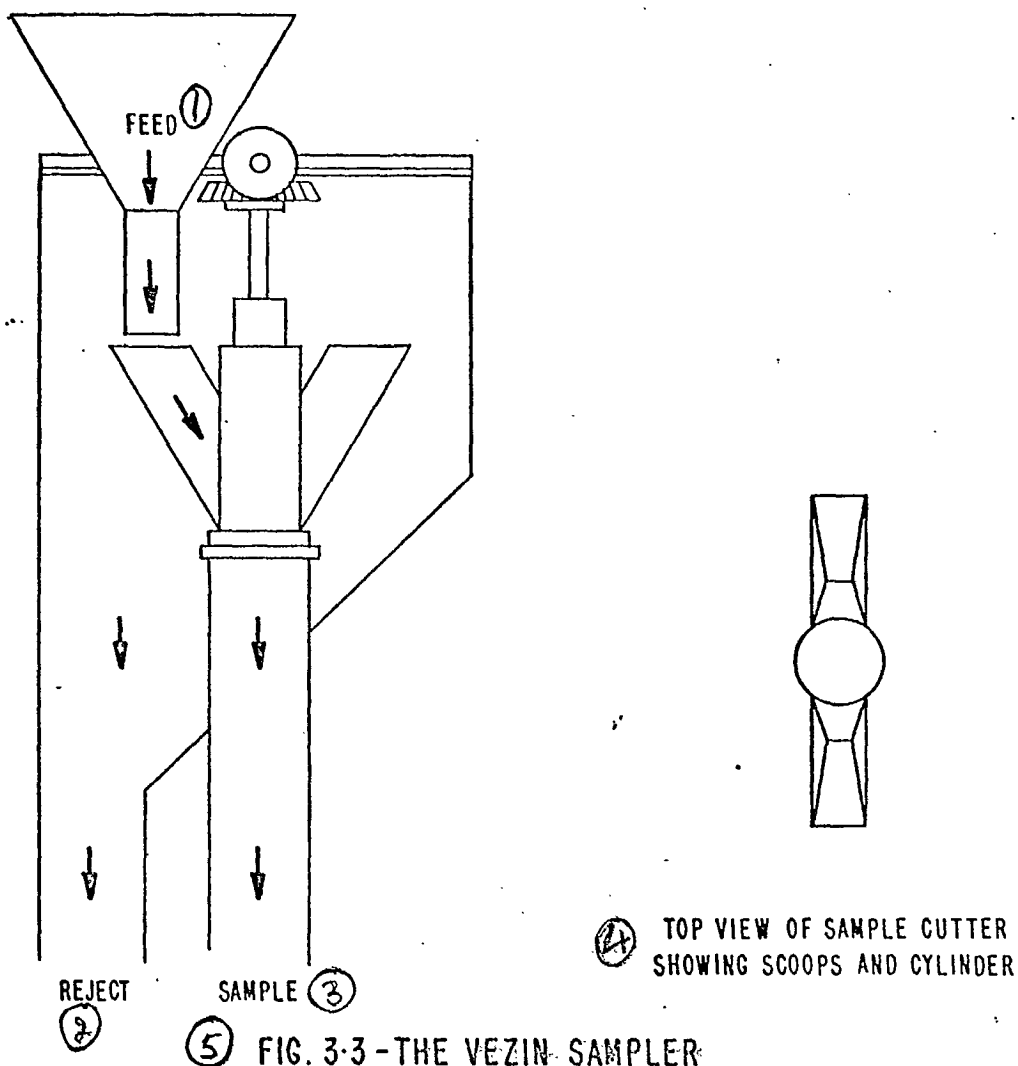
- 62 -

1. ALIMENTATION
2. REJET
3. ECHANTILLON
4. VUE EN PLAN DU COUTEAU AVEC LES CUILLERES ET LE CYLINDRE
5. FIG. 3.3 - ECHANTILLONNEUR VEZIN

Le matériau, dont toutes les particules sont maintenant à  $-\frac{1}{4}$ " est transporté par l'élévateur à godets n° 2 au troisième étage. Là, il tombe dans un échantillonneur Snyder de 24", qui prélève une coupe de 10%. Les rejets sont amenés dans un silo de produit par un transporteur à bande de 16".

L'échantillon tombe dans un réservoir intermédiaire et de là passe dans un second échantillonneur Snyder.

L'échantillon de 1%, de  $-\frac{1}{4}$ ", est réduit à 0.5 kg à l'aide d'un diviseur à riffles. Il est partagé en deux, toujours à l'aide du diviseur à riffles et une moitié est réservée à l'analyse des métaux précieux et l'autre est pulvérisée à -100 mailles dans un pulvérisateur McCool de 3 Hp. Cet échantillon constitue l'échantillon de concentré.



The material, now all  $-\frac{1}{4}$ " mesh, feeds via bucket elevator No. 2 to the third floor. Here it discharges into a 24" Snyder sampler, which takes a 10% cut. The reject feeds onto a 16" belt conveyor into a product bin.

The sample drops into a surge tank and from there goes to a second identical Snyder sampler.

The 1% sample, all  $-\frac{1}{4}$  mesh, is then riffled down to 0.5 kilograms. This sample is split in two, again using a riffle, and one half is reserved for precious metal assay. The balance of the sample is then pulverized to  $-100$  mesh on a 3 h.p. McCool pulverizer. This sample constitutes the original head sample for the ore.

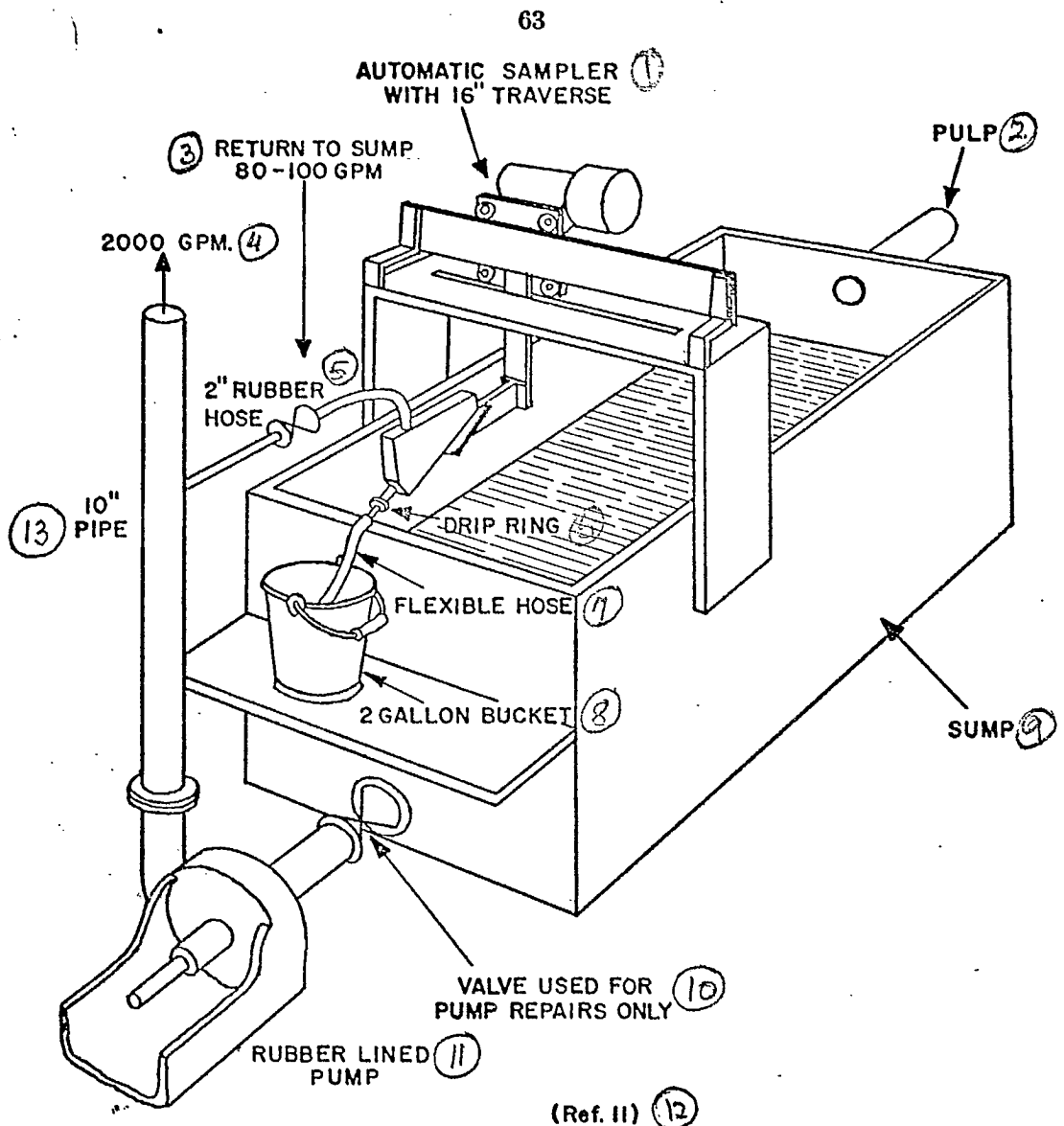
Figure 3.6 illustrates a typical layout for a sample preparation room, which can be used for handling samples  $2\frac{1}{2}$ " diameter and smaller.

La figure 3.6 montre la disposition d'une salle de préparation typique, pour échantillons de 2 $\frac{1}{2}$ " de diamètre au maximum.

- 63 -

1. ECHANTILLONNEUR AUTOMATIQUE, AVEC TRAVERSE DE 16"
2. PULPE
3. RETOUR AU BAC (80-100 gal/mn)
4. 2000 gal/mn
5. TUYAU EN CAOUTCHOUC (2")
6. BAGUE D'EGOUTTAGE
7. TUYAU SOUPLE
8. SEAU DE 2 gal
9. BAC
10. VANNE UTILISEE UNIQUEMENT DURANT LES REPARATIONS DE LA POMPE
11. POMPE REVETUE DE CAOUTCHOUC
12. (Réf. 11)
13. TUYAU DE 10"
14. FIG. 3.4 - ECHANTILLONNEUR A PULPES, A FONCTIONNEMENT CONTINU

Pour tous les travaux d'analyse, l'échantillon doit être de -100 et dans certains cas de -150 mailles. Pour qu'ils se décomposent dans un temps raisonnable, les échantillons de minerais très réfractaires doivent être de -200 mailles, ce qui pourrait aussi bien se faire durant leur préparation. Dans tous les cas, les mêmes remarques s'appliquent au rapport entre la granulométrie et la masse à prélever, durant la pesée de l'échantillon pour analyse, durant la réduction du minerai au premier point, en vue de l'échantillonnage. Il est souhaitable que la granulométrie



(14) (13) FIG. 3-4 - CONTINUOUS SAMPLER FOR PULPS.

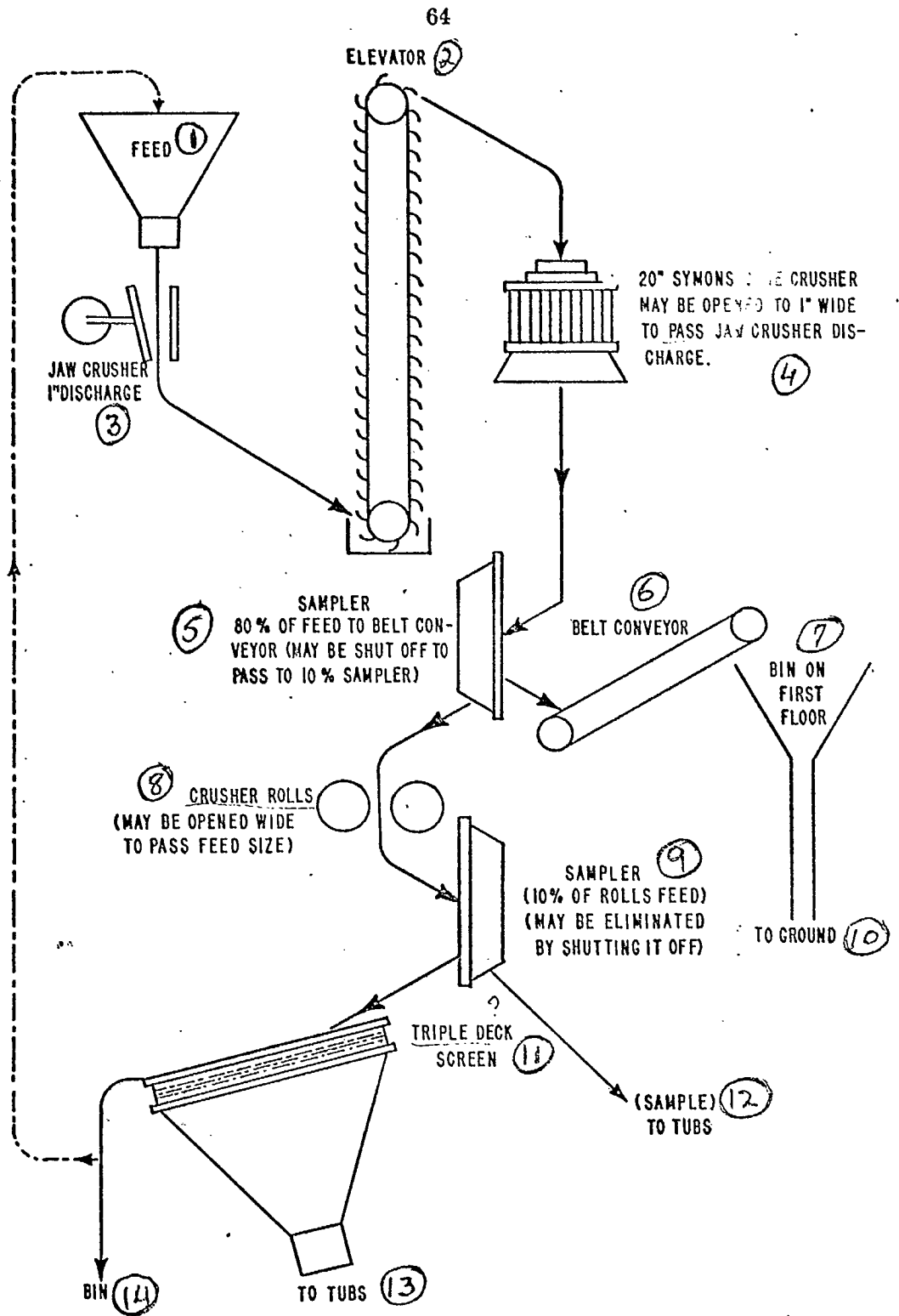
For all analytical work, the sample should be -100 and in some cases -150 mesh. For very refractory ores, the samples must be -200 mesh to ensure that it can be decomposed in a reasonable time, and this might as well be done while preparing it. In any case, the same considerations apply with regard to the ratio of grain size to sample taken, in weighing out the sample for assay, as in reducing the ore for sampling purposes in the first place. It is desirable that the grain size of the sample be as uniform as possible and for this reason, the material should be screened frequently during size reduction and the oversize only returned to grinding. The reason for this is that very fine material dusts and segregates readily, and is as undesirable as coarse material.

soit la plus régulière possible et pour cela, le matériau doit être tamisé fréquemment durant la réduction de la dimension des particules, et seuls les refus doivent être broyés de nouveau, car les très fines particules forment des poussières, sont facilement sujettes à la ségrégation et deviennent aussi indésirables que les grosses.

- 64 -

1. ALIMENTATION
2. ÉLÉVATEUR
3. DÉCHARGE DU CONCASSEUR À MÂCHOIRES (1" D'OUVERTURE)
4. CONCASSEUR À CÔNES SYMONS (20") - PEUT ÊTRE OUVERT À UNE LARGEUR DE 1" POUR LAISSER PASSER LE MATÉRIAU PROVENANT DU CONCASSEUR À MÂCHOIRES
5. ÉCHANTILLONNEUR: 80% DE LA SUBSTANCE D'ALIMENTATION SONT DIRIGÉS VERS LE TRANSPORTEUR À BANDES (PEUT ÊTRE FERMÉ POUR PASSER À L'ÉCHANTILLON DE 10%)
6. TRANSPORTEUR À BANDES
7. SILO DU PREMIER ÉTAGE
8. BROYEUR À CYLINDRES (PEUT ÊTRE OUVERT POUR LAISSER PASSER LES PARTICULES DE MATIÈRE D'ALIMENTATION)
9. ÉCHANTILLONNEUR (10% DE L'ALIMENTATION DU BROYEUR À CYLINDRES) (PEUT ÊTRE ÉLIMINÉ EN LE FERMANT)
10. VERS LE REZ-DE-CHAUSSÉE
11. TAMIS À 3 PLATEAUX
12. (ÉCHANTILLON) VERS LES BACS
13. VERS LES BACS
14. SILO
15. FIGURE 3.5 - SCHEMA DE L'UNITÉ D'ÉCHANTILLONNAGE DE LA DIRECTION

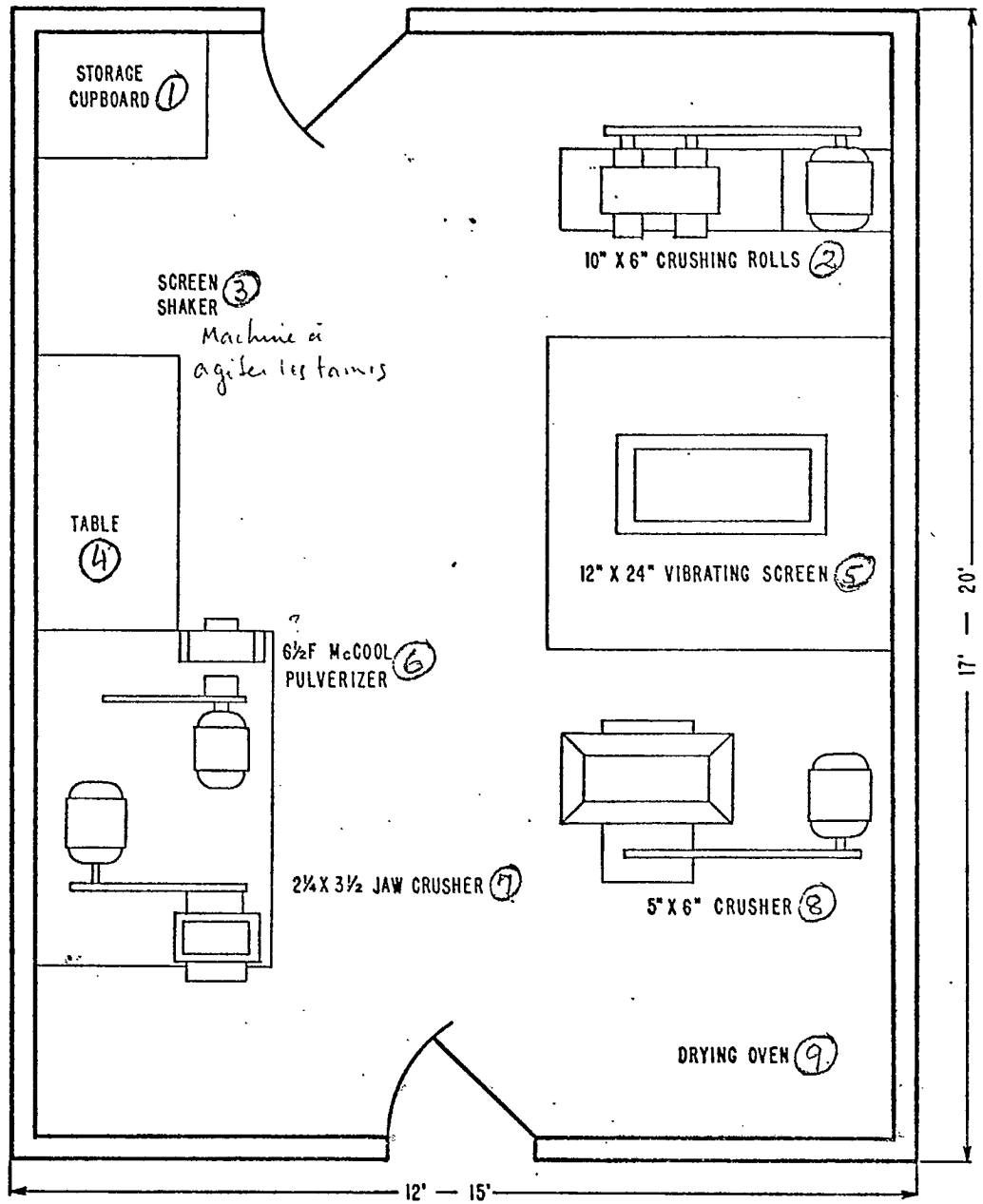
DES MINES



(15) FIG. 3.5 - FLOW SHEET OF MINES BRANCH SAMPLING PLANT.



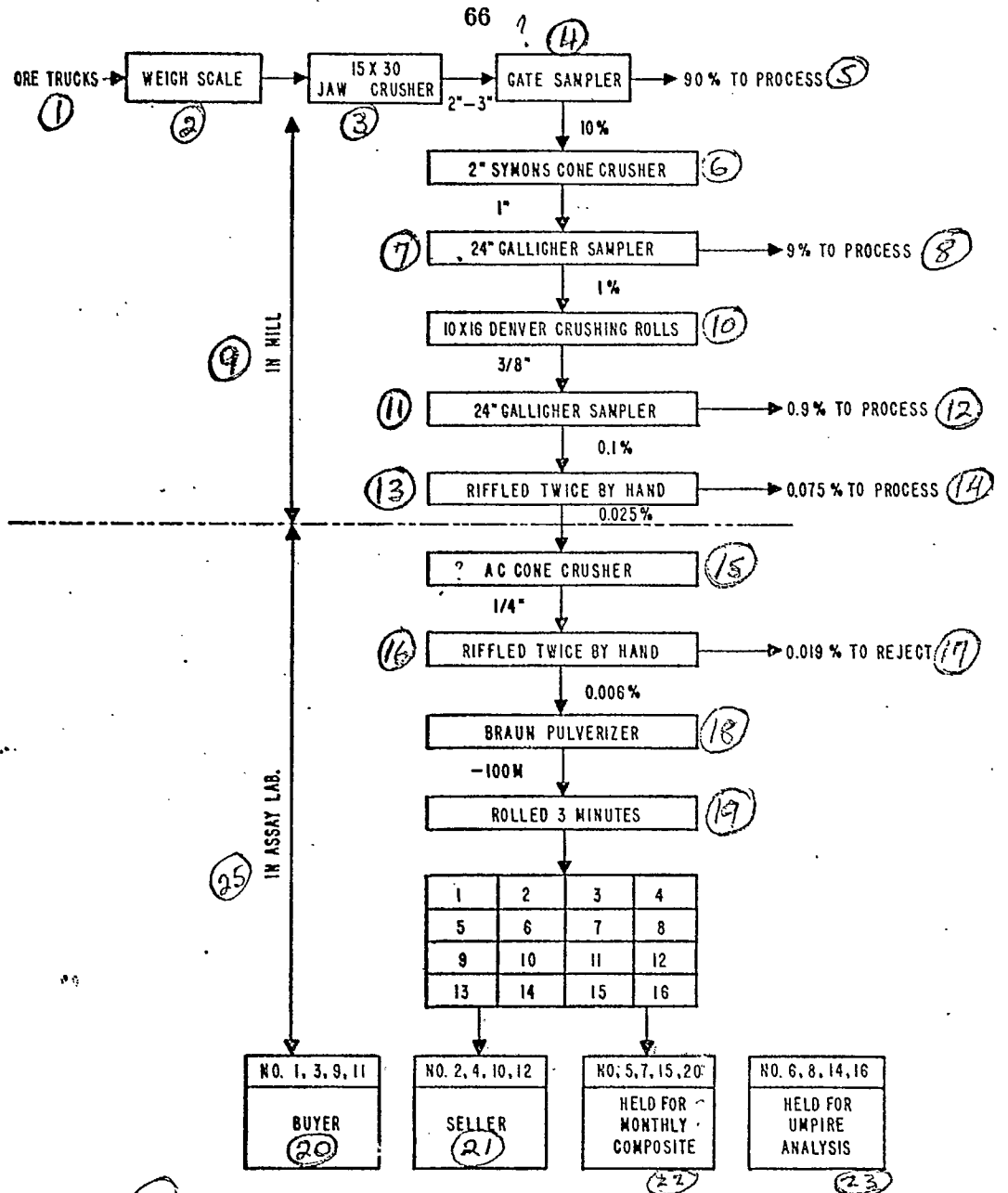
1. ARMOIRE
2. BROyeurs \A CYLINDRES (10" x 6")
3. MACHINE \A AGITER LES TAMIS
4. TABLE
5. TAMIS VIBRANT (12" x 24")
6. PULVÉRISATEUR McCool 6 $\frac{1}{2}$  F
7. CONCASSEUR \A MACHOIRES (2 $\frac{1}{4}$  x 3 $\frac{1}{2}$ )
8. CONCASSEUR (5" x 6")
9. FOUR DE SÉCHAGE
10. FIGURE 3.6 - SALLE DE PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON
11. REF. (12)



(10) FIG. 36- SAMPLE PREPARATION ROOM

REF. (12) (11)

1. CAMIONS
2. BALANCE
3. CONCASSEUR À MACHOIRES (15 x 30)
4. ÉCHANTILLONNEUR
5. 90% VERS LE TRAITEMENT
6. CONCASSEUR À CONES SYMONS (2")
7. ÉCHANTILLONNEUR GALLIGHER (24")
8. 9% VERS LE TRAITEMENT
9. DANS L'USINE DE TRAITEMENT
10. BROYEUR À CYLINDRES DENVER (10 x 16)
11. ÉCHANTILLONNEUR GALLIGHER (24")
12. 0.9% VERS LE TRAITEMENT
13. DEUX "COUPES" MANUELLES
14. 0.075% VERS LE TRAITEMENT
15. CONCASSEUR À CONES AC
16. DEUX "COUPES" MANUELLES
17. REJETS (0.019%)
18. PULVÉRISATEUR BRAUN
19. BROUAGE (3 MINUTES)
20. ACHETEUR
21. VENDEUR
22. CONSERVER POUR PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON MIXTE (CHAQUE MOIS)
23. CONSERVER POUR ANALYSE PAR ARBITRE
24. FIGURE 3.7 - REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DE L'UNITÉ D'ÉCHANTILLONNAGE  
DE MINÉRAI TRAITÉ "SUR DEMANDE"
25. DANS LE LABORATOIRE D'ANALYSE



(24) FIG. 3.7—CUSTOM ORE SAMPLE PLANT FLOW SHEET.

### Custom Sampling

Figure 3.7 (courtesy Mr. F. T. Rabbitts, Eldorado Mining and Refining Ltd.) is the flow-sheet for the Beaverlodge custom-sampling plant and illustrates a typical uranium sampling plant in operation in Canada.

A brief description of another such plant, at Lorado, will be found in Ref. 8, Ch. 2.

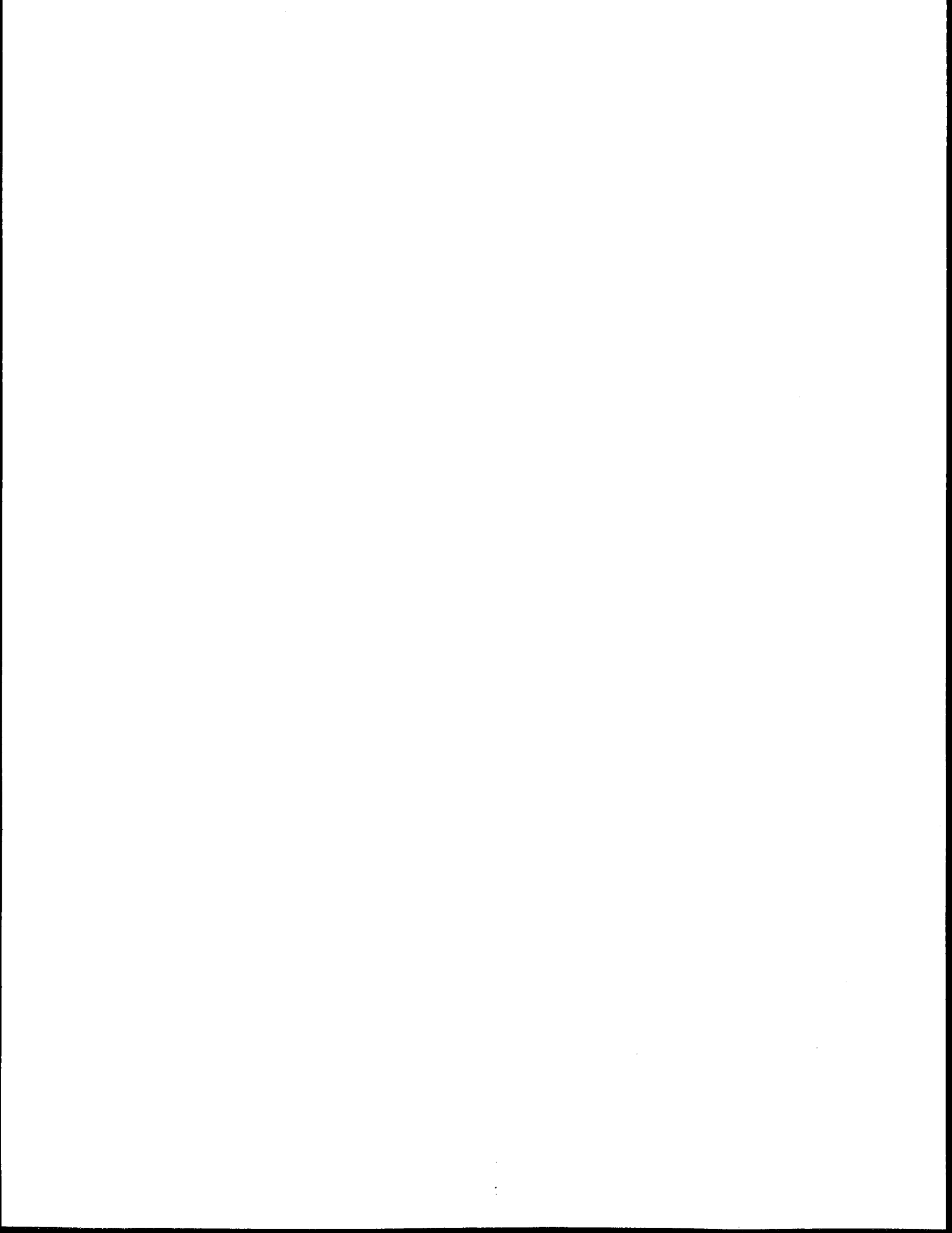
Echantillonnage de minerai traité "sur demande"

La figure 3.7 (fournie gracieusement par M. F.T. Rabbitts de la Eldorado Mining and Refining Ltd.) présente un schéma de l'unité d'échantillonnage "sur demande" de Beaverlodge et illustre une unité typique d'échantillonnage de l'uranium en opération au Canada.

Le texte de référence 8 (chapitre 2) donne une brève description d'une autre unité semblable, située à Lorado.

#### - 67 - ÉCHANTILLONNAGE DE SOLUTION

L'échantillonnage des solutions est un peu plus simple que celui des solides, car elles peuvent s'écouler d'un lieu à un autre (à l'aide de pompes) et être mélangées (à l'aide d'agitateurs) très facilement. Un mélange convenable reste nécessaire, car dans les grands réservoirs, il peut se produire une stratification, particulièrement si un solide lixiviable se dépose dans le fond ou s'il se produit une précipitation. Des instruments comme les dispositifs mécaniques pour alimentation en réactifs liquides, type à cuves (par exemple le "Clarkson" ou le "Denver Aerofloat") ou des pompes à débit réglable constant, peuvent servir pour l'échantillonnage continu de solutions se trouvant dans des conduites, des caniveaux et des réservoirs. On peut aussi utiliser un bac ou un réservoir siphon agité d'où on extrait mécaniquement un petit échantillon à chaque remplissage. Si le débit demeure relativement constant, on peut employer une méthode d'écoulement par gravité ou par gouttes. Comme



pour les solides, le taux d'échantillonnage doit être réglé en fonction du débit si ce dernier varie. L'échantillonneur à bac effectue ce réglage automatiquement.

#### CONCENTRES RICHES

Il existe un grand nombre de méthodes d'échantillonnage des concentrés riches qu'on emploie, dans une certaine mesure, selon les techniques utilisées pour le séchage et la manutention du gâteau de filtration jusqu'au conditionnement.

On pourrait croire à première vue que la composition du produit d'une précipitation serait assez uniforme, car il provient d'une solution claire. Toutefois, en y pensant bien, on se rend compte que la précipitation complète n'a pas nécessairement lieu en une seule étape. Considérons par exemple la précipitation qui survient lorsque le pH augmente. Les divers éléments précipitent successivement à mesure que le pH croît (Réf. 17, Ch. 2) dans l'ordre  $\text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{VO}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{UO}_2^{\text{II}}$ . Si on utilise un agent de précipitation légèrement soluble, il se produit une forte concentration d'ions hydroxyle autour d'une particule non dissoute qui amorce alors une précipitation non-homogène. Avec des agents de précipitation solubles, les conditions varient dans les diverses parties du réservoir si l'agitation est incomplète; même avec une agitation complète, comme nous l'avons déjà mentionné, certains éléments précipitent avant d'autres. Il est donc presque certain que le produit final ne sera pas homogène. De plus, les grains grossiers

formés par nucléation autour des particules non dissoutes d'agent de précipitation auront probablement une composition différente de celle des particules fines précipitées de la solution.

Des différences de propriétés physiques, particulièrement de dimension et de masse volumique, provoquent une ségrégation durant la manutention et l'emballage.

Par exemple, une usine de traitement n'a pu parvenir à un bilan métallurgique équilibré à cause de contradictions durant l'analyse du produit. Dans ce cas, l'échantillon de produit était tamisé et les refus rejetés plutôt que broyés et combinés à l'échantillon. Des analyses ont révélé que les grains grossiers titraient 45% de  $U_3O_8$  contre 75% pour les particules fines. A cause du biais introduit par cette méthode, le titre obtenu pour le concentré était trop élevé de 3% (Rabbitts, F.T., communication personnelle).

Dans un contenant fixe, l'échantillon doit être prélevé de façon systématique dans toutes les parties. S'il est rempli de gâteau humide, où aucune ségrégation ne peut se produire (par exemple lorsque le produit est séché dans des plateaux), l'échantillonnage peut être effectué selon un plan semblable à celui de la figure 3.8, en prélevant des quantités égales (qui doivent donner un échantillon renfermant 0.2% du total) de chacune des cases numérotées. Si l'échantillon provient d'un contenant rempli d'un produit sec, non homogène, la situation est quelque peu différente; si pour le chargement, on utilise une trémie dont l'ouverture de décharge se trouve approximativement au centre du fût, le matériau



prend, dans une certaine mesure, la forme du cône obtenu durant l'échantillonnage par "cônes et quartiers". La figure 3.9 donne une idée de la ségrégation qui se produit. Les lignes pointillées représentent des étapes successives du remplissage du fût: les particules fines tendent à rester où elles tombent, tandis que les matériaux grossiers glissent sur les côtés inclinés de la pile et se concentrent sur les parties extérieures. Pour obtenir un échantillon réellement représentatif, il faut utiliser une méthode semblable au quartage, c'est-à-dire prélever des échantillons le long des rayons, du centre vers l'extérieur, et prendre de plus grandes quantités à la périphérie. On peut aussi agiter soigneusement le fût par rotation à faible vitesse (5 tr/mn) en utilisant un agitateur de fût approprié (agitation par retournement); on prélève alors un seul échantillon en un point choisi au hasard. Une simple agitation, même complète, n'éliminera peut-être pas la ségrégation du contenu du fût, car les matériaux de granulométrie et de composition différente forment des plans de diverses inclinaisons (6). Il peut encore être nécessaire d'effectuer une forme de quartage en ne prélevant qu'un échantillon par fût, mais

- 69 -

1. FIGURE 3.8 - SCHEMA DE L'ÉCHANTILLONNAGE DE CONCENTRÉS SÉCHÉS DANS DES PLATEAUX

1. ALIMENTATION
2. FÛT DE 40 gal
3. FINES

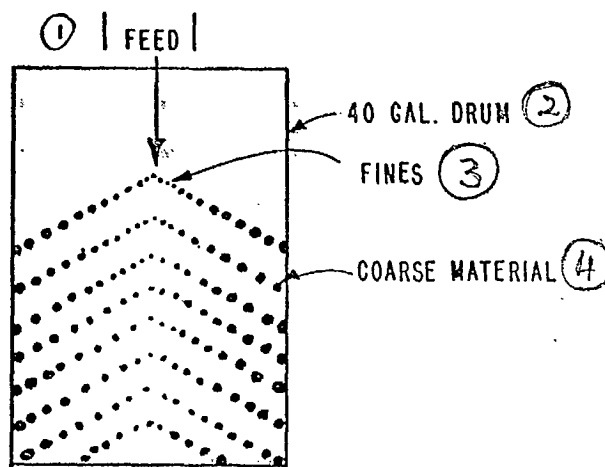
4. MATÉRIAU GROSSIER

5. FIGURE 3.9 - SÉGRÉGATION POSSIBLE DANS LES FÛTS DURANT LE REMPLISSAGE

1		8		15
	5		12	
2		9		16
	6		13	
3		10		17
	7		14	
4		11		18

① FIG. 3-8—SAMPLING SCHEME FOR CONCENTRATES DRIED IN TRAYS

dry, non-homogeneous material, the situation is a little different; if the drum is filled from a hopper, the opening of which is roughly in the centre of the drum during filling, the filled drum resembles to some extent the cone of the well-known "cone and quarter" method of sampling. Figure 3.9 illustrates the segregation which occurs. Here the dotted lines represent successive stages in the filling of the drum. Fine material will tend to stay where it falls, while coarse material will roll down the conical side of the pile and concentrate at the outer edges. In order to obtain a sample truly representative of the drum's contents, a method must be used that approximates quartering, i.e. samples must be taken along radii from the centre to the outside, and correspondingly



⑤ FIG. 3-9—MANNER IN WHICH SEGREGATION CAN OCCUR IN DRUMS DURING FILLING

en utilisant un gabarit percé de trous numérotés pour localiser le point de prélèvement et en établissant un plan d'échantillonnage qui favorise les trous de la périphérie, en fonction du carré de la distance du point de prélèvement au centre.

Dans tous les cas, on suppose que l'échantillonnage a lieu sur toute la hauteur du fût. Un échantillonneur tubulaire ordinaire ne convient pas en raison de la tendance du précipité à se tasser. Actuellement, on utilise de plus en plus un échantillonneur à cuillère, comme celui de la figure 3.10.

En pratique, la cuillère pénètre lentement dans le fût (ou le fût monte verticalement vers elle) avec une vitesse telle qu'elle ne s'encrasse pas, c'est-à-dire que le fût se déplace à une vitesse plus faible que celle du prélèvement du produit par les raclettes de la cuillère.

On effectue aussi fréquemment un échantillonnage mécanique du précipité riche, particulièrement dans les unités de broyage des mines. On utilise un petit échantillonneur Vezin qui prélève deux échantillons d'une livre pendant qu'une trémie décharge le produit dans des fûts. D'autres échantillonneurs mécaniques (par exemple, l'échantillonneur Galligher) peuvent également servir. Le point important avec un échantillonneur Vezin est de s'assurer qu'il tourne et que le couteau ne s'encrasse pas. Avec un échantillonneur à traverse, il est particulièrement important de s'assurer qu'il parcourt complètement la substance pour

prélever un échantillon en un point quelconque, car s'il ne se déplace pas, l'échantillon sera le produit d'une ségrégation.

#### RESUME

Pour résumer, les facteurs suivants sont absolument importants dans l'échantillonnage et si pour une raison quelconque, la technique utilisée semble donner des échantillons biaisés, le circuit devrait être vérifié soigneusement pour s'assurer que toutes les conditions sont respectées dans tous les sites de prélèvement.

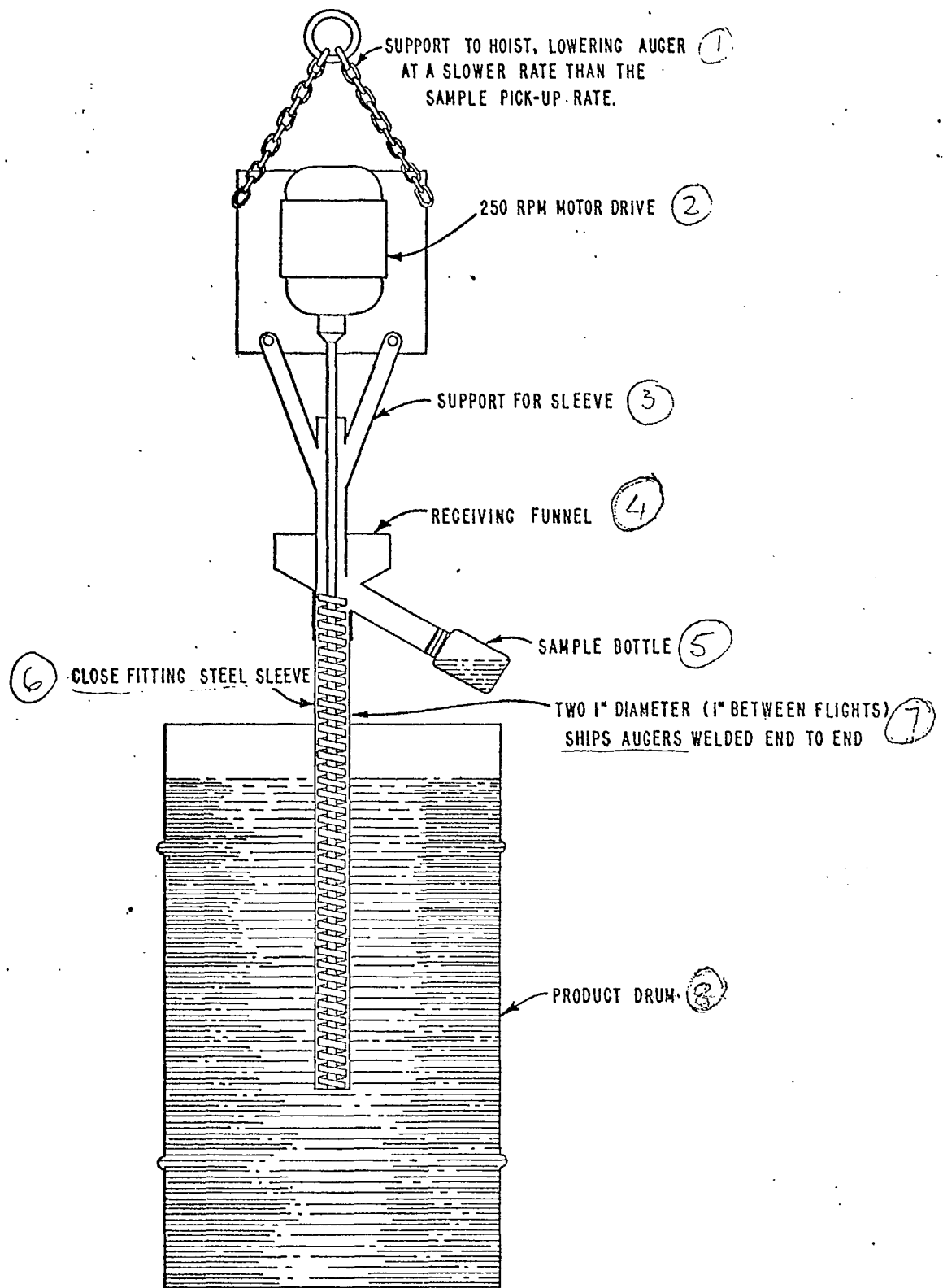
Echantillons de solides et de solutions. Toute la masse doit être échantillonnée, les échantillons étant prélevés à intervalles réguliers. On ne devrait jamais en extraire dans une portion de la masse uniquement.

Echantillons de solution. S'assurer de vidanger les conduites et les vannes soigneusement en soutirant un échantillon.

Pour les échantillons prélevés goutte à goutte, s'assurer que le robinet d'égouttage ne s'encrasse pas ou ne procéder qu'avec une pression de conduite supérieure à une valeur moyenne.

Préparation d'échantillon. Ne jamais jeter une substance dont le prélèvement a été mal fait.

1. CHAÎNE DE LEVAGE, ABAISSANT LA CUILLÈRE À UNE VITESSE PLUS FAIBLE QUE LA VITESSE DE PRÉLEVEMENT
2. MOTEUR D'ENTRAÎNEMENT (250 tr/mn)
3. SUPPORT DE FOURREAU
4. ENTONNOIR DE RÉCEPTION
5. FLACON DE PRÉLEVEMENT
6. FOURREAU EN ACIER (BIEN AJUSTÉ)
7. DEUX CUILLÈRES HÉLICOÏDALES DE 1" DE DIAMÈTRE (1" ENTRE LES RACLETES) SOUDÉES BOUT À BOUT
8. FÛT
9. FIGURE 3.10 - ÉCHANTILLONNEUR À CUILLÈRE HÉLICOÏDALE



(9) FIG. 3-10 - AUGER SAMPLER

Bibliography

1. Bugbee, E. A.: A Text book of Fire Assaying, 3rd ed. Chapter III, pp. 45-73, New York, John Wiley and Sons, 1940.
2. Behre, H. A. and Hassialis, M. D.: in Taggart's Handbook of Mineral Dressing, Section 19, New York, John Wiley and Sons, 1950.
3. Furnan, N. H., Ed.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. II, 5th ed., New York, D. Van Nostrand Co., Inc., 1939.
4. Dillon, V. S.: Assay Manual of the Witwatersrand; Johannesburg, Transvaal and Orange Free State. Chamber of Mines, 1955.
5. Huleatt, W. P.: Automatic Sample Preparation Saves Time, Money for U.S.G.S., *Eng. and Mining J.*, 151, No. 6, 2-7, 1950.
6. Weidenbaum, S. S. and Bonilla, C. F.: A Fundamental Study of the Mixing of Particulate Solids, *Chem. Eng. Progress*, 51 (No. 1) 270-1, Jan. 1955.
7. Moss, H.: Theory and Practice of Sampling. *Can. Mining J.*, 61, 719-25, 1940.
8. Wraight, F. E.: Ores Sampling. *Chem. Eng. Mining Rev.*, 34, 73-74, Dec. 10, 1941.
9. Fulton, C. H. and Sharwood, W. J.: Manual of Fire Assaying, 3rd ed. (p. 50). New York, McGraw-Hill Book Co., 1929.
10. Bennett, C. A., and Franklin, N. L.: Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1954.
11. *Br. Chem. Eng.*, 2, 271, (1957).
12. Denver Equipment Co., Cat. LG 3-B 10.

de : j'ajoute  
sur au texte final

## Chapitre 4

### THÉORIE DE LA COLORIMÉTRIE ET RÉDUCTION DES ERREURS DANS LES DOSAGES COLORIMÉTRIQUES

#### GÉNÉRALITÉS

En concevant ce manuel, nous voulions d'abord inclure un chapitre sur les erreurs et les méthodes statistiques, discuter de tous les types d'erreurs analytiques et des moyens permettant de les évaluer et d'en diminuer l'importance. Malheureusement, le temps ne nous a pas permis de mener à bien un projet aussi ambitieux. Le présent chapitre ne comporte donc qu'une discussion sur les erreurs dans les dosages colorimétriques. Nombre des méthodes décrites font appel à la colorimétrie; cependant, les erreurs dues à ces dosages ont été quelque peu négligées dans les manuels classiques, qui d'habitude traitent parfaitement des erreurs en volumétrie et en gravimétrie. De plus, l'introduction de la colorimétrie différentielle nécessite une connaissance de la fonction erreur en colorimétrie classique.

La colorimétrie différentielle permet d'allier la précision des analyses de solutions concentrées par gravimétrie et volumétrie à la sélectivité, caractère distinctif de la colorimétrie. Le présent manuel comporte une technique (Méthode U-4) basée sur la colorimétrie différentielle pour le dosage de l'uranium dans les concentrés, avec un coefficient



de variation d'environ 0.2%.

### COLORIMÉTRIE: LOI DE BEER

Pour comprendre cette technique, il faut connaître les fondements théoriques de la colorimétrie quantitative. Brièvement, cette méthode d'analyse repose sur la loi de Bouguer selon laquelle "les couches de substances de même épaisseur absorbent des fractions égales de la lumière qui les traverse" et sur la loi de Beer qui affirme que "l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à la concentration de la substance absorbante dissoute". La combinaison des deux lois précédentes conduit à:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-abc}$$

où  $I_0$  = intensité lumineuse incidente

$I$  = intensité lumineuse émergente

$a$  = coefficient d'absorbance (voir définition à la page suivante)

$b$  = épaisseur (trajet de la lumière)

$c$  = concentration de la substance absorbante

Le rapport  $\frac{I}{I_0}$  est également appelé transmittance; on le désigne par "t" et

la plupart des échelles des colorimètres photoélectriques sont graduées entre autres, en pourcentage de transmittance,  $\frac{I}{I_0} \times 100$ .

Il faut souligner que la loi de Bouguer a aussi été formulée par

73 - Lambert qui ajoute que la quantité de lumière monochromatique absorbée par un corps est proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente, c'est-à-dire que le rapport entre la lumière transmise et la lumière incidente est constant.

Il est possible de rendre l'expression plus pratique en prenant les logarithmes des deux membres de l'équation, ce qui donne:

$$A = a b c$$

où  $A =$  absorbance

$$= \log \frac{I_0}{I} = - \log t.$$

$$= \log \frac{1}{t}$$

L'utilité de cette expression vient du fait qu'elle nous donne un paramètre, l'absorbance, relié linéairement à la concentration.

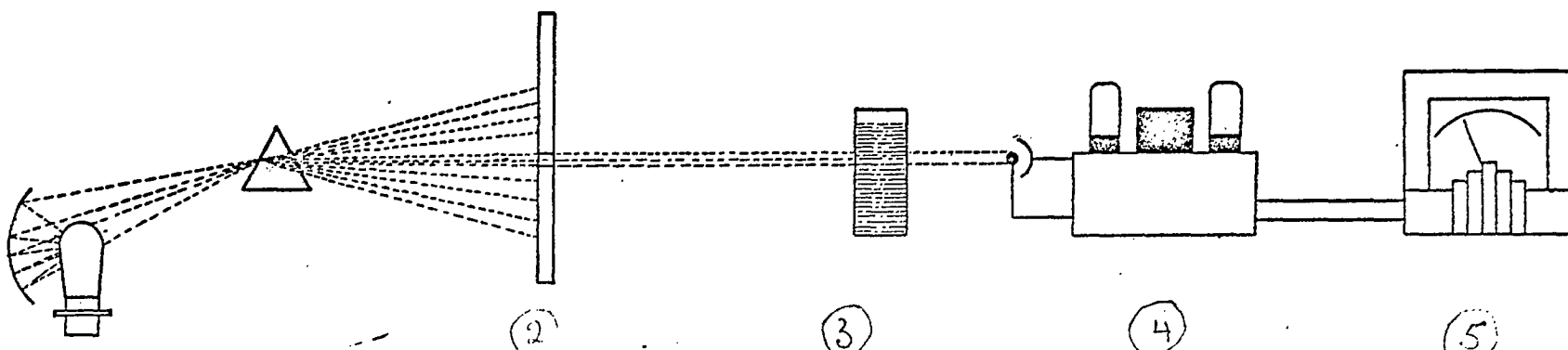
L'absorbance par unité d'épaisseur (chemin optique) et par unité de concentration de la substance absorbante est appelée coefficient d'absorbance et peut être déduite des dosages de solutions de concentration connue.

#### LA FONCTION ERREUR EN COLORIMÉTRIE

Les colorimètres et les spectrophotomètres sont fondamentalement des instruments qui utilisent une lumière dont les longueurs d'onde présentent une distribution appropriée; ils comportent un logement pour

un contenant transparent, ou cuve, de chemin optique connu, renfermant la solution à analyser et ils permettent de comparer les intensités de la lumière qui traverse cette solution et une solution semblable sans substance absorbante. Dans les appareils photo-électriques, une cellule photo-électrique effectue cette comparaison et sa réponse est affichée par un instrument électrométrique (Figure 4.1). Le colorimètre Beckman B comporte un galvanomètre; le Beckman DU possède une échelle potentiométrique qui indique la valeur du courant qui permet de contrebalancer le courant délivré par la cellule photo-électrique; cet équilibre est indiqué par un galvanomètre de zéro (Figure 4.2).

Ces instruments donnent habituellement l'intensité lumineuse sur une échelle linéaire, car la réponse de la cellule photo-électrique est en règle générale une fonction linéaire de cette intensité lumineuse. L'échelle de l'instrument est donc graduée linéairement en transmittance, car il s'agit en réalité de  $\frac{I}{I_0}$  ou (en pratique) du rapport entre les intensités transmises respectivement par l'échantillon et par un blanc. Pour faciliter l'utilisation de l'instrument et pour simplifier le tracé de courbes linéaires C/A, la plupart des fabricants graduent également l'échelle en densités optiques (c'est-à-dire absorbance), en déduisant l'échelle logarithmique de l'échelle de transmission linéaire. Toutefois, la réponse de la cellule photo-électrique demeure linéaire. Comme conséquence, alors que l'erreur de lecture sur la transmittance est constante sur toute l'échelle, on ne peut considérer comme constante l'erreur sur l'absorbance ou sur la concentration, reliée linéairement à l'absorbance. Les divisions d'une échelle logarithmique rapetissent continuellement



①

White light from an incandescent lamp passes through a prism and is spread into its spectrum of colours. The desired wavelength is selected by a knob which rotates the prism, causing the spectrum to move along a slit.

②

This slit blocks off all but a narrow band of light. Its width is adjustable, allowing any band-width of colour to be chosen. The slit can be made extremely narrow to give high resolution.

③

Some of the light rays which enter the sample are absorbed by the coloured compound whose concentration is being determined. The others are transmitted through it-----

④

and strike a phototube. There the light is changed into an extremely small electrical signal. An amplifier then amplifies the signal to provide a measurable meter reading.

⑤

This amplified signal positions the needle of an accurate meter to read the exact amount of light passing through the sample. The meter scale can be read directly in either transmittance or absorbance.

⑥ FIG. 4-1 - HOW A SPECTROPHOTOMETER WORKS.

lorsque les valeurs augmentent. Ainsi  $\Delta A$ , l'erreur de lecture sur l'échelle d'absorbance ou de densité optique, est plus faible pour les plus petites valeurs où les divisions sont plus étalées, mais correspondent à des concentrations inférieures; elle devient très élevée pour les concentrations supérieures de substance absorbante, car les divisions de l'échelle rapetissent considérablement. S'il s'agissait d'une échelle linéaire, où l'erreur est constante, l'erreur relative  $\frac{\Delta A}{A}$

diminuerait lorsque l'absorbance (et la concentration) augmenterait.

Au contraire,  $\frac{\Delta A}{A}$  est très élevé pour les faibles concentrations parce

que  $A$  est plus petit. On ne peut toutefois diminuer l'erreur relative

(comme en volumétrie ou en gravimétrie) en utilisant des solutions concentrées, c'est-à-dire fortement colorées, car tandis que  $A$  augmente linéairement,  $\Delta A$  croît très rapidement parce que les divisions de l'échelle rapetissent.

La courbe théorique de la fonction erreur en colorimétrie, dont l'établissement sera présenté dans les paragraphes suivants, apparaît à la figure 4.3 qui illustre graphiquement cet effet. La figure 4.4 donne une courbe expérimentale du coefficient de variation (mesure de la fonction erreur) en fonction de la transmittance, tout comme la courbe théorique. Elle a été déduite d'une série de dosages réalisés pendant plusieurs

1. Figure 4.2 - Diagramme simplifié du circuit illustrant l'utilisation d'un potentiomètre (P) dans le premier étage d'un amplificateur qui sert à mesurer le courant émis par la cellule photo-électrique (C).

1. La lumière blanche issue d'une lampe à incandescence traverse un prisme qui la disperse en un spectre de couleur. On choisit la longueur d'onde en faisant tourner le prisme à l'aide d'un bouton de commande, ce qui déplace le spectre le long d'une fente.
2. Cette fente ne laisse passer qu'une étroite bande de lumière. On peut régler son ouverture pour choisir une largeur de bande de couleur quelconque. Il est possible d'atteindre une très grande résolution en utilisant une fente extrêmement étroite.
3. Une partie des rayons lumineux qui pénètrent dans l'échantillon est absorbée par la substance colorée à doser. L'autre partie est transmise par la solution et .....
4. frappe une cellule photo-électrique, qui émet alors un courant électrique extrêmement faible. Un amplificateur accroît alors ce signal pour obtenir une valeur mesurable par un compteur.
5. Ce signal amplifié déplace l'aiguille d'un compteur précis qui indique alors la quantité réelle de lumière qui traverse l'échantillon. L'échelle du compteur peut être graduée directement en transmittance ou en absorbance.
6. FIGURE 4.1 - Schéma de principe d'un spectrophotomètre

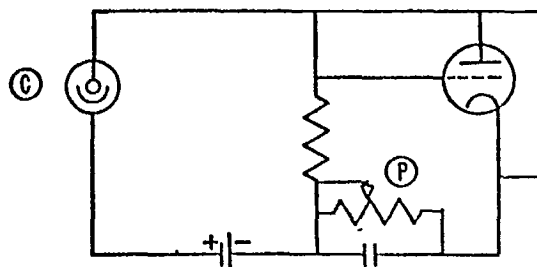


FIG. 4.2—SIMPLIFIED CIRCUIT DIAGRAM TO ILLUSTRATE THE USE OF A POTENTIOMETER (P) IN THE FIRST STAGE OF AN AMPLIFIER FOR MEASUREMENT OF THE CURRENT FROM THE PHOTOCELL (C).

error cannot be reduced, however, (as it would be in volumetric or gravimetric analysis) by using concentrated, i.e. highly coloured, solutions, because while  $A$  increases, it does so linearly, while simultaneously  $\Delta A$  increases very rapidly because the scale is becoming more compressed.

The theoretical curve of the error function for regular colorimetry, whose derivation will be discussed in the ensuing paragraphs, is shown in Figure 4.3 and illustrates this effect graphically. Figure 4.4 is an experimental curve in which the coefficient of variation (a measure of the error function) is plotted against the transmittance ratio in the same way as the theoretical curve. It was obtained from a series of measurements on a group of standard solutions covering the range of transmission readings normally used, over a period of several weeks (ten readings at each transmission value, each reading made on a different day). This curve confirms the theory at least qualitatively.

The question of the error function in regular colorimetry has been dealt with by a number of authorities (1, 2, 3, 4). As we have seen from the preceding discussion, the error function,  $\frac{\Delta A}{A}$ , is not a simple linear function of  $A$ . The following derivation which is necessary for the development of the theory of differential colorimetry, establishes the correct relationship.

Basically, we are attempting to find an expression which will enable us to calculate in absorbance units, for *any* point on the absorbance scale, the magnitude of an interval corresponding to a definite interval on the transmission scale. Then, since the error in reading the transmittance scale is constant over the whole scale, it will be possible to determine the absolute error in the absorbance that can be expected for a particular absorbance reading, and from this, the relative error. Since the fundamental equation involved (Beer's Law) simplifies to  $A = -\log_{10} t$  the problem is merely one of differentiating a number with respect to its logarithm.

That is:—

$$\rightarrow \log \frac{I}{I_0} = -abc. \text{ (Beer's Law)}$$

The differential form of this equation is

$$\begin{aligned} \rightarrow d \log \frac{I}{I_0} &= \frac{\log_{10} e \, d I/I_0}{I/I_0}, \\ &= \frac{0.4343 \, d I/I_0}{I/I_0}. \end{aligned}$$

Dividing both sides by  $\log I/I_0$  gives

$$\rightarrow \frac{d \log I/I_0}{\log I/I_0} = \frac{0.4343 \, d I/I_0}{I/I_0 \log I/I_0},$$

semaines avec un groupe de solutions étalons couvrant la gamme des valeurs de transmission utilisées normalement (dix lectures pour chaque valeur de transmission, chaque lecture effectuée un jour différent). Cette courbe confirme la théorie, du moins qualitativement.

La question de la fonction erreur en colorimétrie a été traitée par un grand nombre d'autorités en la matière (1, 2, 3, 4). Comme nous l'avons vu précédemment la fonction erreur  $\frac{\Delta A}{A}$  n'est pas une fonction linéaire simple de A. Le calcul suivant, nécessaire à l'élaboration de la théorie de la colorimétrie différentielle, établit la relation exacte.

Fondamentalement, nous essayons de trouver une expression qui permettra de calculer, en unités d'absorbance, en un point quelconque de l'échelle d'absorbance, la grandeur d'un intervalle qui correspond à un intervalle défini sur l'échelle de transmission. Ainsi, puisque l'erreur sur la lecture de la transmittance est constante sur toute l'échelle, on pourra déterminer l'erreur absolue sur une lecture particulière de l'absorbance puis en déduire l'erreur relative. Puisque l'équation fondamentale (loi de Beer) se réduit à  $A = \log_{10} t$ , le problème revient principalement à différencier une quantité par rapport à son logarithme.

C'est-à-dire: —

$$\log \frac{I}{I_0} = abc \quad (\text{loi de Beer})$$

La différentielle de cette expression est



$$\begin{aligned} d \log \frac{I}{I_0} &= \frac{\log_{10} e \, d I/I_0}{I/I_0} \\ &= \frac{0.4343 \, d I/I_0}{I/I_0} \end{aligned}$$

En divisant les deux côtés de l'équation par  $\log I/I_0$ , on obtient:

$$\frac{d \log I/I_0}{\log I/I_0} = \frac{0.4343 \, d I/I_0}{I/I_0 \log I/I_0},$$

- 76 -

$$\text{C'est-à-dire } \frac{dA}{A} = \frac{0.4343 \, dt}{t \, A},$$

où  $A$  = absorbance

$t$  = transmittance =  $I/I_0$

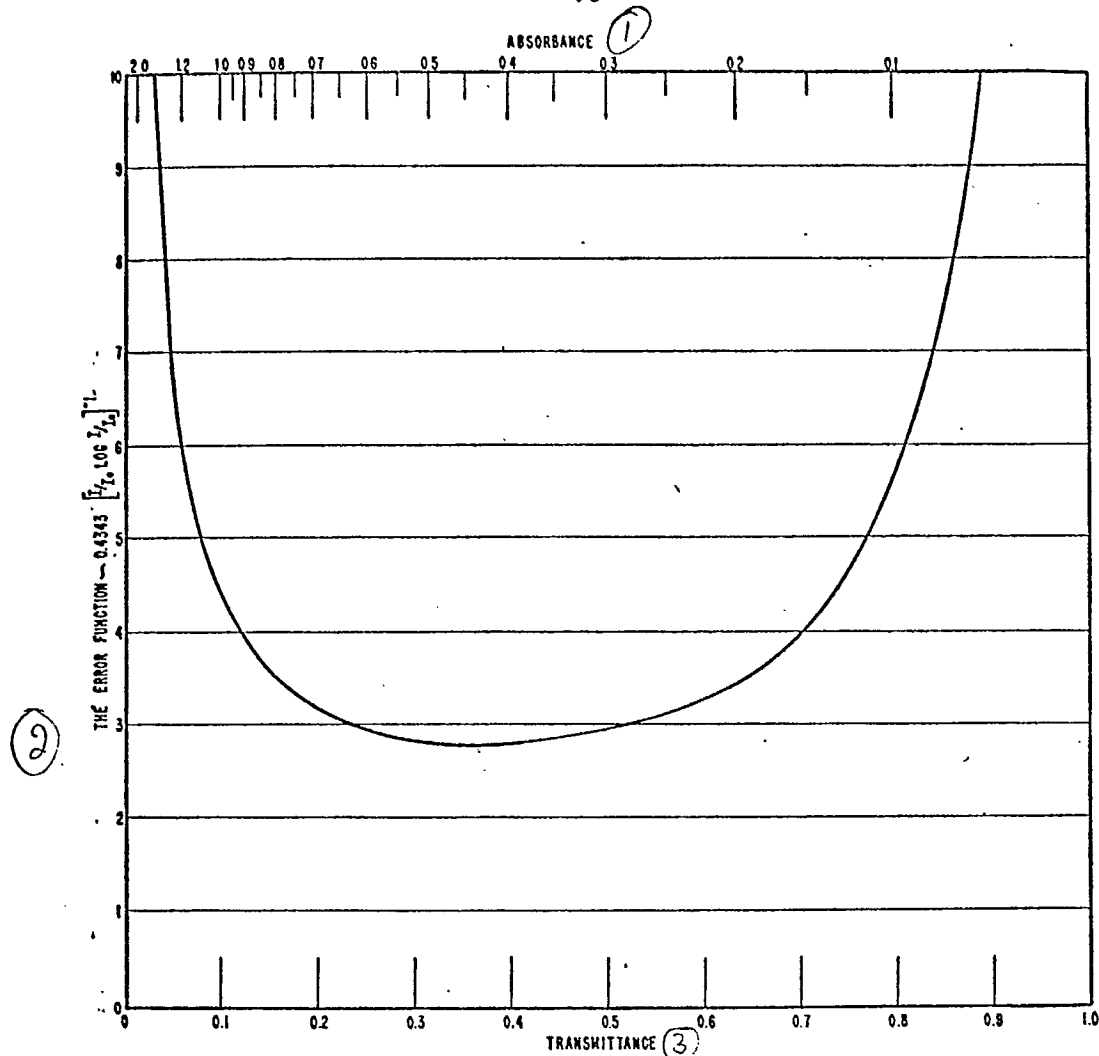
Pour obtenir une expression semblable avec la concentration:

$$d \log \frac{I}{I_0} = \frac{0.4343 \, d I/I_0}{I/I_0},$$

$$\text{mais } d \log I/I_0 = - a b \, dc,$$

$$\text{donc } \frac{0.4343 \, d I/I_0}{I/I_0} = - a b \, dc.$$

1. Absorbance
2. Fonction erreur -  $0.4343 \left( I/I_0 \log I/I_0 \right) - 1$
3. Transmittance
4. Figure 4.3 - Colorimétrie-Erreur sur l'absorbance en fonction de la lecture



(4) FIG. 4-3 - REGULAR COLORIMETRY, ABSORBANCE ERROR AS A FUNCTION OF READING.

$$\rightarrow \text{i.e. } \frac{dA}{A} = \frac{-0.4343 dt}{t A},$$

where A = absorbance

t = transmission = I/I<sub>0</sub>

Or, to derive a similar expression in terms of concentration,

$$\rightarrow d \log \frac{I}{I_0} = \frac{0.4343 d I/I_0}{I/I_0},$$

$$\text{but } d \log I/I_0 = -a b dc,$$

so

$$\frac{0.4343 d I/I_0}{I/I_0} = -a b dc.$$

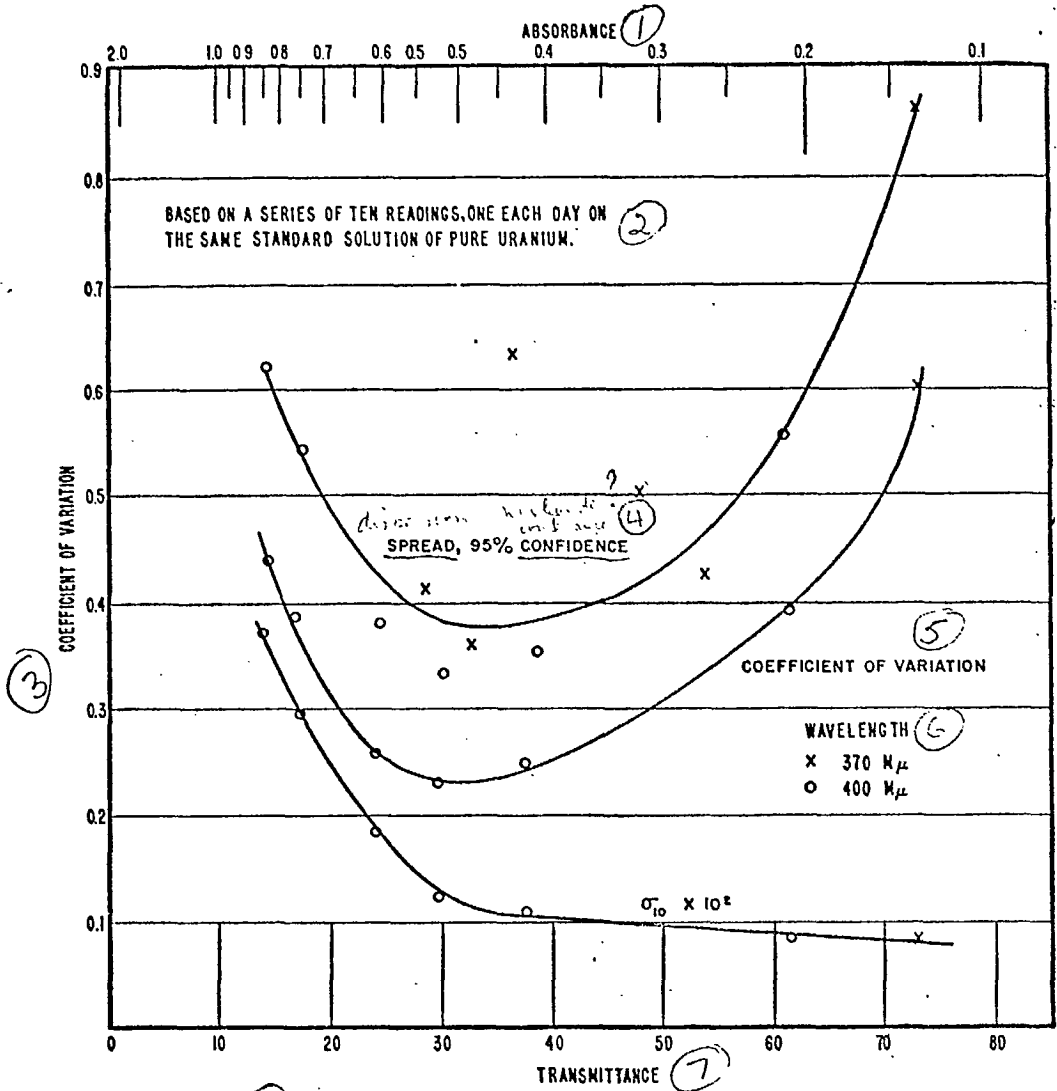
1. Absorbance
2. A partir d'une série de dix lectures, une chaque jour, avec la même solution étalon d'uranium pur
3. Coefficient de variation
4. Dispersion, niveau de confiance à 95%
5. Coefficient de variation
6. Longueur d'onde  
x 370 Mμ  
o 400 Mμ
7. Transmittance
8. Figure 4.4 - Erreurs observées en colorimétrie

$$\text{Puisque } \log I/I_0 = a b c$$

nous pouvons diviser le membre de gauche de l'équation par  $\log I/I_0$  et le membre de droite par  $- a b c$ , c'est-à-dire

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.4343 d I/I_0}{I/I_0 \log I/I_0}$$

La figure 4.3 a été obtenue en attribuant arbitrairement à  $dt$  une valeur de 1% et en traçant la courbe  $dA/A$  en fonction de  $t$ , pour diverses valeurs de  $t$ . On suppose alors (2) que si la véritable erreur photométrique est évaluée expérimentalement, pour un instrument particulier, en déterminant plusieurs fois la transmittance relative d'une solution étalon et en calculant l'écart moyen cette valeur peut être multipliée par le facteur déterminé à l'aide de l'expression précédente (ou trouvé sur la courbe de la figure 4.3) pour obtenir la véritable erreur



⑧ FIG. 4-4 - OBSERVED ERRORS, REGULAR COLORIMETRY.

Since  $\log I/I_0 = -a b c$

we can divide the left hand side by  $\log I/I_0$  and the right side by  $-a b c$ , i.e.

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.4343 d I/I_0}{I/I_0 \log I/I_0}$$

Figure 4.3 has been obtained by giving  $dt$  the arbitrary value 1% and plotting  $\frac{dA}{A}$  against  $t$  for various values of  $t$ . It is then assumed (2) that if the

actual photometric error is evaluated experimentally for a particular instrument by taking a standard solution, measuring its *relative transmittance* repeatedly, and calculating the average deviation, this value can be multiplied by the factor determined from the above expression (or taken from the curve, Figure 4.3) to

photométrique. De plus, l'erreur sur la transmittance relative peut servir à calculer l'erreur sur une valeur quelconque de la densité optique. Puisqu'il existe une relation linéaire entre la densité optique et la concentration, elle correspond donc à l'erreur sur la concentration. Pour ces calculs, Hiskey (3) recommande d'utiliser une valeur égale à deux fois l'écart moyen obtenu pour la transmittance.

Il est possible de montrer que l'erreur minimale survient lorsque l'absorbance est égale à 0.4343, et qu'on obtient une précision raisonnable lorsque les absorbances se situent entre 0.2 et 0.8.

Lothian (Réf. 4, p. 56) a signalé que la discussion précédente peut être en partie faussée à cause de certaines caractéristiques de conception d'un instrument particulier. Gridgeman (5) a toutefois montré qu'elle était relativement juste en pratique avec le Beckman DU (voir également Figure 4.4).

## COLORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE

La fonction erreur

La figure 4.6 illustre trois cuves à spectrophotomètre identiques, contenant respectivement du solvant pur (ou un blanc), une solution renfermant un composé coloré de concentration  $c_1$  et une solution d'un composé coloré de concentration  $c_2$ . Si trois faisceaux lumineux de même intensité et de mêmes distributions de longueurs d'onde (dans la gamme

d'absorption du composé coloré) frappent les cuves, les deux solutions de composé coloré transmettent une lumière dont l'intensité est reliée à celle de la lumière qui traverse le solvant pur par les équations suivantes:

$$I_1 = I_0 10^{-abc_1}$$

$$I_2 = I_0 10^{-abc_2}$$

Le rapport des intensités lumineuses qui émergent des solutions de concentrations  $c_2$  et  $c_1$  est alors de

$$\begin{aligned} \frac{I_2}{I_1} &= \frac{I_0 10^{-abc_2}}{I_0 10^{-abc_1}} \\ &= 10^{-ab(c_2 - c_1)} \end{aligned}$$

On en déduit que le rapport de la transmittance de la solution de concentration  $c_1$  à celle du solvant pur (transmittance 100%) est donné par

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-abc_1},$$

et son absorbance est  $A_1 = abc_1 = -\log \frac{I_1}{I_0}$ .

Le rapport de la transmittance de la solution de concentration

$c_2$  à celle du solvant pur (transmittance 100%) est donné par

$$\frac{I_2}{I_0} = 10^{-abc_2},$$

et son absorbance  $A_2 = abc_2 = \log \frac{I_0}{I_2}$ .

Finalement, le rapport de la transmittance de la solution de concentration  $c_2$  à celle de la solution de concentration  $c_1$  (transmittance 100%) est donné par

$$\frac{I_2}{I_1} = 10^{-ab(c_2 - c_1)}$$

et  $A'_2$ , absorbance de  $A_2$ , mesurée par rapport à  $A_1$  comme référence (100%) est donnée par:

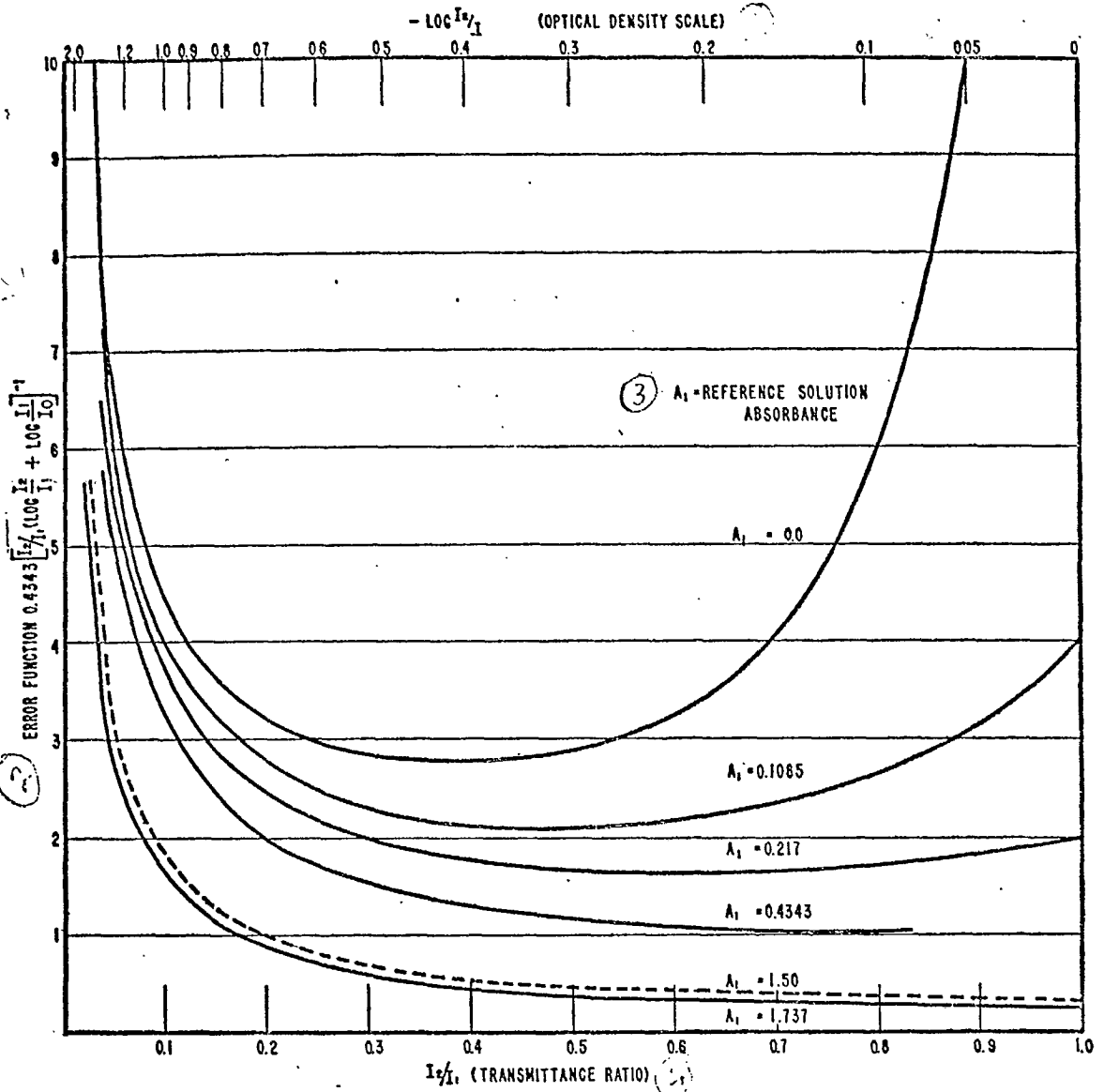
$$A'_2 = ab(c_2 - c_1) = -\log \frac{I_2}{I_1}.$$

1.  $-\text{LOG } I_2 / I_1$  (ÉCHELLE DES DENSITÉS OPTIQUES)
2. FONCTION ERREUR  $0.4343 \frac{I_2}{I_1} (\text{LOG} \frac{I_2}{I_1} + \text{LOG} \frac{I_1}{I_0} - 1)$
3.  $A_1 =$  ABSORBANCE DE LA SOLUTION DE RÉFÉRENCE
4.  $I_2 / I_1$  (RAPPORT DE TRANSMITTANCE)
5. FIGURE 4.5 - FONCTION ERREUR EN COLORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE (LA FIGURE MONTRE SA VARIATION AVEC LE RAPPORT DE TRANSMITTANCE ( $I_2 / I_1$ ) ET L'ABSORBANCE ( $A_1$ ) DE L'ÉTALON DE RÉFÉRENCE)

Dans la méthode différentielle, l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon est exprimée en pourcentage de la lumière émergeant d'une solution étalon dont la teneur en substance absorbante est légèrement inférieure à celle de l'échantillon. En d'autres termes, nous réglons l'échelle de transmission de l'instrument à 100 (comme nous l'avons fait avec le blanc ou l'eau dans le cas précédent) et nous déterminons le rapport de transmission  $\frac{I_2}{I_1}$  pour l'échantillon. Ceci revient bien entendu à placer l'échelle des densités optiques de l'instrument à zéro en utilisant l'étalon et à lire la densité optique  $A'_2$  de l'échantillon c'est-à-dire  $A'_2 = \log \frac{I_2}{I_1}$ .

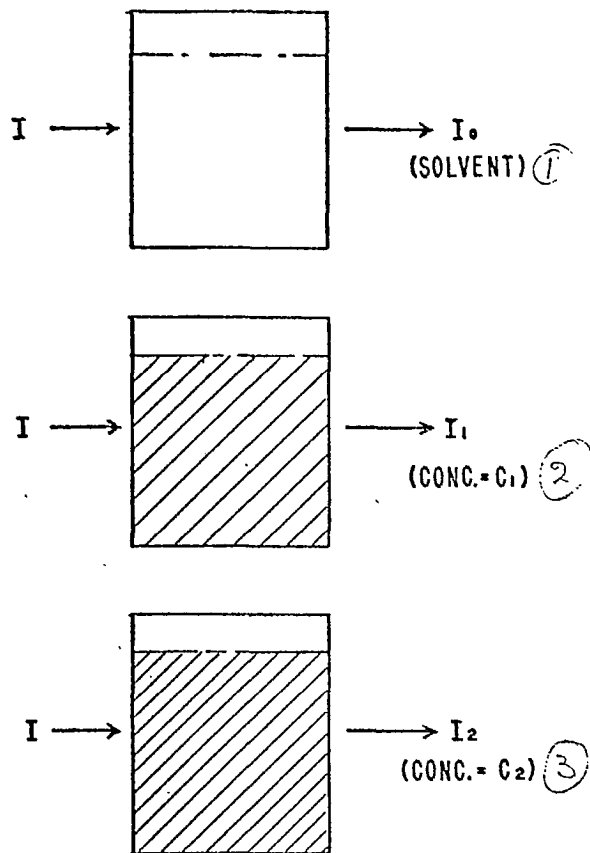
1. (SOLVANT)
2. (CONC. =  $C_1$ )
3. (CONC. =  $C_2$ )
4. FIGURE 4.6 - TRANSMITTANCE DE TROIS FAISCEAUX LUMINEUX





(5) FIG. 4.5—DIFFERENTIAL COLORIMETRY, THE ERROR FUNCTION. (SHOWING ITS DEPENDENCE ON THE TRANSMITTANCE RATIO ( $I_2/I_1$ ) AND ON ABSORBANCE ( $A_1$ ) OF THE REFERENCE STANDARD)

In the differential method, we read the intensity of the light transmitted by our sample as a percentage of the light transmitted by a standard having a slightly lower concentration of the absorbing compound we are measuring than does the sample. In other words, we set the transmission scale of the instrument at 100 (as we did with the reagent blank, or water, in the previous case) and read the transmission ratio corresponding to the sample  $\frac{I_2}{I_1}$ . This is of course,



(4) FIG. 4-6—TRANSMITTANCE OF THREE BEAMS OF LIGHT

equivalent to setting the optical density scale of the instrument at zero using the standard, and reading the resulting optical density of the sample  $A'_2$ ,

$$\rightarrow \text{i.e. } A'_2 = -\log \frac{I_2}{I_1}.$$

Let us assume that there is no deviation from Beer's Law in this higher concentration range, as indeed seems to be the case with the uranium peroxide-hydroxide system, in the concentration range used in the procedure given (U-4).

It therefore follows that, assuming there is no error in preparing the solution at concentration  $c_2$ , or in setting  $A_1$ , at zero,

$\rightarrow$  since  $dA = \frac{0.4343 d I/I_0}{I/I_0}$ , the expression for reading error  $d A'_2$  is given by

$$\rightarrow dA'_2 = \frac{0.4343 d I_2/I_1}{I_2/I_1}.$$

The equivalent error in the concentration measurement corresponding to this absorbance,

$$d(c_2 - c_1), \text{ is therefore } \frac{dA'_2}{ab},$$

$$\text{(since, from Beer's Law), } c = \frac{A}{ab}.$$

Supposons que l'absorbance suive la loi de Beer dans cette gamme de concentrations élevées, comme c'est, semble-t-il, effectivement le cas dans la colorimétrie à l'hydroxyde et au peroxyde utilisée dans la méthode donnée (Méthode U-4).

Par conséquent, en supposant qu'aucune erreur ne résulte de la préparation de la solution de concentration  $c_2$  ou du réglage de  $A_1$  à zéro,

puisque  $dA = \frac{0.4343 d I/I_0}{I/I_0}$ , l'erreur de lecture  $d A_2'$  est donnée par

$$dA_2' = \frac{0.4343 d I_2/I_1}{I_2/I_1} .$$

L'erreur sur la concentration correspondant à cette absorbance,

$$d(c_2 - c_1) \text{ est donc } \frac{dA_2'}{ab},$$

(puisque d'après la loi de Beer):  $c = \frac{A}{ab}$  .

Puisque, comme nous l'avons mentionné précédemment, cette erreur sur la lecture de  $(c_2 - c_1)$  est en réalité la seule dans la détermination de  $c_2$ ,

$$d(c_2 - c_1) \equiv dc_2 .$$

L'erreur relative en colorimétrie différentielle est donc

$$\frac{d(c_2 - c_1)}{c_2} \equiv \frac{dc_2}{c_2} = \frac{\frac{dA_2'}{ab}}{\frac{A_1}{ab} + \frac{A_2'}{ab}} = \frac{dA_2'}{A_1 + A_2'}$$

$$\text{mais } A_1 = - \log \frac{I_1}{I_0}$$

$$\text{et } A'_2 = - \log \frac{I_2}{I_1}$$

Donc

$$\frac{dc_2}{c_2} = \frac{\frac{0.4343 d I_2/I_1}{I_2/I_1}}{-(\log I_1/I_0 + \log I_2/I_1)} = \frac{0.4343 d I_2/I_1}{I_2/I_1 (\log I_1/I_0 + \log I_2/I_1)}$$

Dans la figure 4.5, la fonction erreur

$$\frac{0.4343 d (I_2/I_1)}{I_2/I_1 (\log I_1/I_0 + \log I_2/I_1)}$$

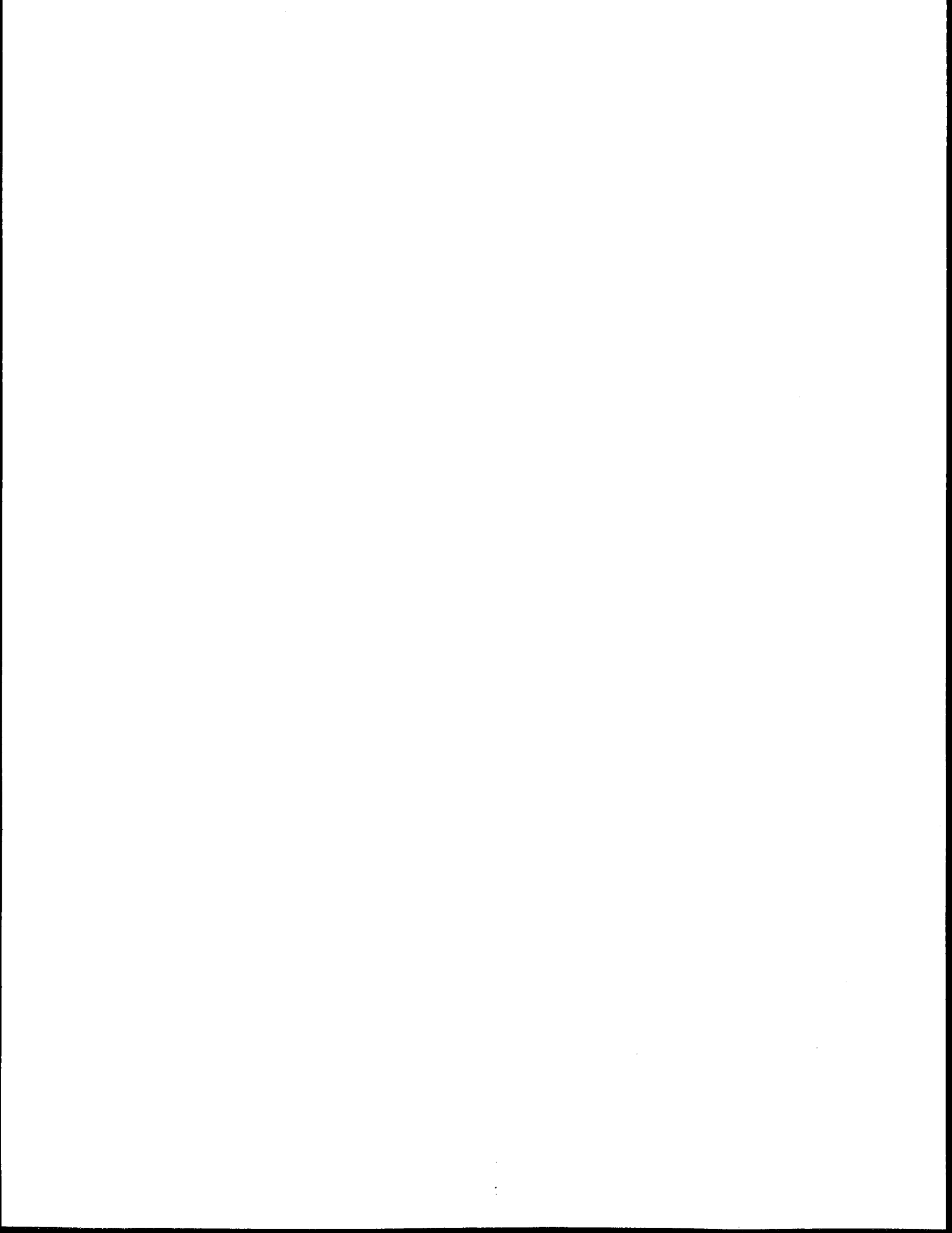
a été calculée en attribuant la valeur 1 à l'erreur de lecture  $d (I_2/I_1)$ ; les valeurs trouvées ont été placées en ordonnées et les rapports de transmission (et l'absorbance) en abscisses. Par conséquent, si on connaît l'erreur de lecture en colométrie ordinaire pour un instrument particulier, il est possible de calculer l'erreur de lecture en colorimétrie différentielle en utilisant le facteur déduit de cette courbe.

Ces courbes sont établies en employant des solutions de référence dont les absorbances ( $A_1$ ) couvrent une large gamme de valeurs. Lorsque  $A_1$  est nulle, la courbe est identique à celle qu'on obtient dans une analyse ordinaire (Figure 4.6). Nous donnons la courbe correspondant à  $A_1 = 1.50$  parce qu'elle représente approximativement l'absorbance de la couleur du milieu uranium-peroxyde renfermant 110 mg de  $U_3O_8$  par 250 ml, à 410 m $\mu$ , milieu servant de référence dans le dosage à grande précision de l'uranium par colorimétrie (Méthode U-4).

Les courbes montrent qu'il est possible d'accroître la précision en augmentant l'absorbance  $A_1$  de la solution de référence, et pour les valeurs de  $A_1$  supérieures à 0.4343, en utilisant une solution de référence dont l'absorbance se rapproche le plus possible de celle de la solution d'échantillon. En pratique, l'emploi de cette technique est limité par le fait que les solutions deviennent par la suite si denses qu'aucune lumière n'atteint la cellule photoélectrique: par exemple, une solution dont l'absorbance est de 1.737 ne transmet que 1.8% de la lumière incidente.

Il faudrait bien souligner qu'il n'existe aucun intérêt particulier à utiliser des systèmes relativement insensibles dans le but d'augmenter les concentrations, car elles ne contribuent pas à la fonction erreur. Une augmentation de  $c$  ne diminue pas l'erreur  $dc/c$ , si  $dc$  croît proportionnellement. Ainsi, nous croyons que le milieu hydroxyde-peroxyde qui suit linéairement la loi de Beer et est exempt de nombre d'interférences est préférable au milieu de sulfate d'uranyle qui comporte beaucoup de complexes dont les interactions donnent lieu à une relation non linéaire et qui de plus est sujet à de nombreuses interférences. La possibilité d'accroître encore plus la précision en utilisant des milieux montrant une déviation positive par rapport à la loi Beer constitue bien entendu une autre question. Dans tous les cas, Reilley et Crawford (7) présentent une méthode instrumentale qui permet de simuler à volonté une déviation positive.

Correction pour la transparence de la cuve



On note en pratique que si on remplit d'eau les quatre cuves d'un jeu et qu'on en utilise une pour régler le zéro de l'échelle d'absorbance, les autres ne donneront pas une lecture nulle, chacune d'elle étant plus ou moins colorée que la cuve de référence. Les différences peuvent être assez élevées pour causer une grave erreur qu'on peut toutefois éviter en employant un facteur de correction  $f_1$  obtenu facilement. On garde une cuve comme référence dans toutes les analyses différentielles; elle sert à régler le zéro de l'instrument. On remplit les quatre cuves d'eau et on détermine l'absorbance de chaque cuve échantillon par rapport à celle de la cuve de référence. Cette absorbance est affectée du signe + ou - selon qu'elle est supérieure ou inférieure à zéro. Ces corrections peuvent alors être soustraites de chacune des lectures faites avec la cuve. En pratique, toutefois, il est possible de gagner du temps en combinant la correction pour la transparence à la correction pour le chemin optique dont nous discutons au paragraphe suivant.

#### Corrections pour le chemin optique

Une autre erreur peut résulter du fait qu'habituellement la distance entre les faces optiques diffère dans les deux cuves étudiées (la cuve de référence et la cuve échantillon). La lumière traverse donc une couche de solution différente dans chacune de ces cuves. On ne peut corriger cette erreur par simple addition ou soustraction, sauf dans le cas où les solutions des deux cuves ont des concentrations égales. Par conséquent, il faut trouver une méthode de correction qui permettra de

transformer la lecture différentielle obtenue avec la solution dans la cuve échantillon en une valeur équivalant à celle qu'elle aurait si on utilisait plutôt la cuve de référence.

En colorimétrie ordinaire, il est assez facile d'apporter une correction au chemin optique. D'après la loi de Beer

$$A = abc \text{ où } A = \text{absorbance}$$
$$a = \text{coefficient d'absorbance (constante)}$$
$$b = \text{chemin optique}$$
$$c = \text{concentration}$$

Ainsi, avec une cuve de référence dont le chemin optique est  $b_m$  et une cuve échantillon de chemin optique  $b_n$ , renfermant toutes deux une solution de même concentration  $c$ , les absorbances respectives seront

$$A_m = ab_m c \text{ et}$$
$$A_n = ab_n c.$$

On se rend facilement compte qu'il est possible de déduire le rapport des chemins optiques des deux cuves de celui des deux absorbances:

$$\text{c'est-à-dire } \frac{b_m}{b_n} = \frac{A_m}{A_n},$$

ainsi, on peut calculer l'absorbance d'une solution quelconque dans la cuve de référence à partir du résultat obtenu avec la cuve échantillon, si



ce rapport a été préalablement déterminé en trouvant l'absorbance d'une même solution avec les deux cuves.

$$\begin{aligned} \text{c'.-à-d. } A_m &= A_n \cdot \frac{b_m}{b_n} \\ &= A_n \cdot \frac{A_m}{A_n} \end{aligned}$$

En colorimétrie différentielle, il est plus compliqué d'apporter une correction: l'erreur dépend de l'absorbance totale que nous ne mesurons pas réellement. Dans le dosage de l'uranium par colorimétrie différentielle toutefois, nous utilisons une quantité limitée de solutions de référence dont il est relativement facile de déterminer les absorbances avec une fois pour toutes un degré de précision suffisant. Cette valeur ajoutée à la lecture différentielle donne la véritable absorbance de solutions échantillons quelconques. Ces véritables absorbances permettent de trouver la correction à apporter aux chemins optiques à partir des lectures différentielles uniquement, en effectuant une mesure supplémentaire dans le cadre des analyses de la journée.

L'expression utilisée pour corriger les erreurs dues aux différences de chemin optique entre les cuves de référence et d'échantillon peut être établie comme suit.

Soit  $A_r$  la véritable absorbance de la solution de référence de concentration  $C_r$  (déterminée avec la cuve de référence, de chemin optique  $b_0$ ). Si  $A_s$  est la lecture différentielle obtenue pour la solution échan-



tillon, de concentration  $C_s$ , le réglage du zéro étant effectué avec la solution de référence (lecture prise avec une cuve de chemin optique identique à celui de la cuve de référence), la véritable absorbance de la solution échantillon sera  $A_r + A_s$ .

Toutefois, si nous utilisons plutôt une cuve de chemin optique  $b_1$  avec la même solution et la même cuve de référence, nous obtiendrons une autre valeur pour la lecture différentielle. Cette valeur, que nous voulons corriger, sera désignée par  $A_{s1}$ . Dans ce cas, l'absorbance totale devient  $A_r + A_{s1}$ .

D'après la discussion précédente, il est évident que nous pouvons transformer cette absorbance totale en une valeur équivalant à celle qu'on obtiendrait avec la cuve de référence, en la multipliant par le rapport des chemins optiques des deux cuves.

$$\text{C'est-à-dire } A_r + A_s = (A_r + A_{s1}) \cdot \frac{b_0}{b_1}$$

On peut calculer le rapport  $\frac{b_0}{b_1}$  en trouvant par colorimétrie

ordinaire l'absorbance de la solution de référence dans chacune des deux cuves. Toutefois, il sera déterminé avec plus de précision par la méthode différentielle: c'est-à-dire que nous pouvons mesurer l'absorbance de la solution de référence dans la cuve échantillon (chemin optique  $b_1$ ) par rapport à la même solution dans la cuve de référence (chemin optique  $b_0$ ).

Si nous désignons cette lecture par  $f_2$ , le rapport d'absorbance deviendra

$$\frac{A_r}{A_r + f_2}$$

Il est possible de déterminer  $A_r$  avec suffisamment de précision soit

i) en prenant la lecture avec la cuve de référence, après avoir réglé le zéro avec de l'eau, en utilisant le réglage 0.1 du spectrophotomètre Beckman DU, puis en ajoutant 1.0000 à l'absorbance obtenue ou

ii) par extrapolation à partir de la courbe d'étalonnage employée en colorimétrie avec la même longueur d'onde.

Ce rapport d'absorbance est égal au rapport de chemin optique

$$\text{c'est-à-dire } \frac{A_r}{A_r + f_2} = \frac{b_0}{b_1}$$

L'absorbance corrigée est donc

$$A_r + A_s = (A_r + A_{sl}) \cdot \frac{A_r}{A_r + f_2}$$

Puisqu'en réalité nous n'utilisons que  $A_s$  dans le calcul du titre, il serait préférable de tirer uniquement  $A_s$  de la relation précédente:

$$A_s = (A_r + A_{s1}) \cdot \left( \frac{A_r}{A_r + f_2} \right) - A_r$$

que l'on peut simplifier en

$$A_s = \frac{A_r (A_{s1} - f_2)}{A_r + f_2}$$

Il est possible de simplifier encore plus les calculs en introduisant dans cette expression le facteur de transparence  $f_1$  dont nous avons parlé précédemment. Cette correction s'effectue en soustrayant simplement ce facteur de  $A_{s1}$ .

L'expression finale utilisée pour la correction de  $A_{s1}$ , lecture différentielle notée, pour obtenir  $A_s$ , lecture différentielle corrigée devient

$$A_s = \frac{A_r}{A_r + f_2} \left[ A_{s1} - (f_1 + f_2) \right]$$

où  $A_s$  = lecture différentielle corrigée

$A_{s1}$  = lecture différentielle donnée par la solution échantillon placée dans la cuve échantillon, après avoir réglé le zéro de l'instrument avec la solution et la cuve de référence

$A_r$  = absorbance réelle de la solution de référence

$f_2$  == lecture différentielle donnée par la solution de référence placée dans la cuve échantillon, par rapport à cette même solution dans la cuve de référence (corrections pour la transparence de la cuve)

$(f_1 + f_2)$  == somme des lectures différentielles résultant des différences de transparences de chemin optique des cuves.

Le rapport  $\frac{A_r}{A_r + f_2}$  peut être déterminé en trouvant  $f_2$  sépa-

rément. On y parvient en mesurant d'abord  $(f_1 + f_2)$ , c'est-à-dire l'absorbance de la solution de référence dans la cuve échantillon par rapport à cette même solution dans la cuve de référence. De cette valeur, on soustrait  $f_1$ , le facteur de transparence de la cuve, déterminé en effectuant une lecture avec la cuve échantillon remplie d'eau (le zéro étant réglé avec la cuve de référence remplie d'eau). Cette valeur est alors combinée à  $A_r$ , déterminée comme précédemment, pour obtenir le rapport désiré. Ce calcul ne sera nécessaire qu'à intervalles éloignés, à moins qu'on ne change de cuves.

De cette façon, il suffit de déterminer la valeur de  $(f_1 + f_2)$  une fois pour chaque groupe d'analyses effectuées en une journée pour appliquer la correction à  $A_s$ .

Correction pour la température

Pour l'eau le coefficient de température de la masse volumique à 25° C est de 1.00026 par degré centigrade. Si les températures de l'étalon et de l'échantillon sont semblables à 2° C près, il est possible d'atteindre une précision de 0.05% sans apporter de correction pour la température.

Correction pour l'indice de réfraction

Aucune correction n'est nécessaire dans la méthode donnée car il n'existe aucune différence décelable entre les indices de réfraction de l'étalon et de l'échantillon.

## Bibliography

1. Hamilton, R. H.: Photoelectric Photometry, An Analysis of Errors at High and at Low Absorption. *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, **16**, 123, 1944.
2. Ayres, G. H.: Evaluation of Accuracy in Photometric Analysis, *Anal. Chem.*, **21**, 652, 1949.
3. Hiskey, C. F.: Principles of Precision Colorimetry, *Anal. Chem.*, **21**, 1440, 1949.
4. Lothian, G. H.: Absorption Spectrophotometry, London, Hilger and Watts Ltd., 1949.
5. Hiskey, C. F., Rabinowitz, J., and Young, I. G.: Principles of Precision Colorimetry, Measuring Maximum Precision Obtainable with Commercial Instrument, *Anal. Chem.*, **22**, 1464, 1950.
6. Gridgeman, N. H.: Reliability of Photoelectric Photometry, *Anal. Chem.*, **24**, 445, 1952.
7. Reilley, C. N., and Crawford, C. M.: Principles of Precision Colorimetry, *Anal. Chem.*, **27**, 716, 1955.



